உலோகவியல்

ஆசிரியர்

இரா. இலக்குமணன், எம்.எஸ்ஸி.,

வேதியியல் பேராசிரி,

அறிஞர் அண்ணு அரசினர் ஆண்கள [illegible]க் கல்லூரி,

நாமக்கல்.



தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

த. பா. நி. (க.வெ.) வரிசை எண்–440

உலோகவியல்

3171



ஆசிரியர்

இரா. இலக்குமணன், எம்.எஸ்ஸி.,
வேதியியல் பேராசிரியர்,
அறிஞர் அண்ணா அரசினர் ஆண்கள் கலைக் கல்லூரி,
நாமக்கல்.



தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition—April, 1973

T.N.T.B.S. (C.P.) No. 440

© Tamil Nadu Text Book Society

METALLURGY

R. LAKSHMANAN

Price Rs. 12-00

'Published by the Tamil Nadu Text Book Society under the Centrally Sponsored Scheme of Production of books and literature in regional languages at the University level, of the Government of India in the Ministry of Education and Social Welfare (Department of Culture), New Delhi.'

Printed by

M/s. Sputnic Printers,
27, Perambur Barracks Road,
Vepery, Madras-7.

அணிந்துரை

திரு. இரா. நெடுஞ்செழியன்
(தமிழகக் கல்வி-உள்ளாட்சித்துறை அமைச்சர்)

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்வி மொழியாக ஆக்கிப் பன்னிரண்டாண்டுகள் ஆகிவிட்டன. குறிப்பிட்ட சில கல்லூரிகளில் பி.ஏ. வகுப்பு மாணவர்கள் தங்கள் பாடங்கள் அனைத்தையும் தமிழிலேயே கற்று வந்தனர். 1968ஆம் ஆண்டின் தொடக்கத்தில் புகுமுக வகுப்பிலும் (P.U.C.), 1969ஆம் ஆண்டிலிருந்து பட்டப் படிப்பு வகுப்புகளிலும் அறிவியல் பாடங்களையும் தமிழிலேயே கற்பிக்க ஏற்பாடு செய்துள்ளோம். தமிழிலேயே கற்பிப்போம் என முன்வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிற பல துறைகளிலும் தொண்டு செய்வோர் இதற்கெனத் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத் துறைகளில் நூல்கள் எழுதித் தர முன்வந்த நூலாசிரியர்கள் தொண்டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத் திட்டம் நம்மிடையே மகிழ்ச்சியும் மனநிறைவும் தரத்தக்க வகையில் நடைபெற்று வருகிறது. இவ்வகையில், கல்லூரிப் பேராசிரியர்கள் கலை, அறிவியல் பாடங்களை மாணவர்க்குத் தமிழிலேயே பயிற்றுவிப்பதற்குத் தேவையான பயிற்சியைப் பெறுவதற்கு மதுரைப் பல்கலைக் கழகம் ஆண்டுதோறும் எடுத்துவரும் பெருமுயற்சியைக் குறிப்பிட்டுச் சொல்ல வேண்டும்.

பல துறைகளில் பணிபுரியும் பேராசிரியர்கள் எத்தனையோ நெருக்கடிகளுக்கிடையே குறுகிய காலத்தில் அரிய முறையில் நூல்கள் எழுதித் தந்துள்ளனர்.

வரலாறு, அரசியல், உளவியல், பொருளாதாரம், தத்துவம், புவியியல், புவியமைப்பியல், மனையியல், கணிதம், இயற்பியல், வேதியியல், உயிரியல், வானியல், புள்ளியியல், விலங்கியல், தாவரவியல், பொறியியல் ஆகிய எல்லாத் துறைகளிலும் தனி நூல்கள், மொழிபெயர்ப்பு நூல்கள் என்ற இருவகையிலும் தமிழ் நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம் வெளியிட்டு வருகிறது.

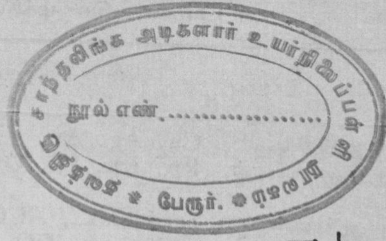
இவற்றுள் ஒன்றான 'உலோகவியல்' என்ற இந்நூல் தமிழ் நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் 440 ஆவது வெளியீடாகும். கல்லூரித் தமிழ்க் குழுவின் சார்பில் வெளியான 35 நூல்களையும் சேர்த்து இதுவரை 475 நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன. இந்நூல் மைய அரசு கல்வி, சமூக நல அமைச்சகத்தின் மாநில மொழியில் பல்கலைக் கழக நூல்கள் வெளியிடும் திட்டத்தின்கீழ் வெளியிடப் படுகிறது.

உழைப்பின் வாரா உறுதிகள் இல்லை; ஆதலின், உழைத்து வெற்றி காண்போம். தமிழைப் பயிலும் மாணவர்கள் உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெற வேண்டும். அதுவே தமிழன்னையின் குறிக்கோளுமாகும். தமிழ்நாட்டுப் பல்கலைக்கழகங்களின் பல்வகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம் கலந்த நன்றி உரியதாகுக.

இரா. நெடுஞ்செழியன்

பொருளடக்கம்

படங்களின் அட்டவணை



1. அறிமுகம்

இயற்கையில் சில உலோகங்கள் மற்றத் தனிமங்களுடன் சேராத தனிநிலையிலும் பெரும்பாலான உலோகங்கள் அவற்றின் சேர்மங்களாகவும் காணப்படுகின்றன. இயற்கை நிலையில் கிடைக்கும் உலோகச் சேர்மங்களுடன் மணல், பாறை போன்ற பலவித மாசுகள் கலந்திருக்கும்; இச்சேர்மங்களைக் கனிப் பொருட்கள் அல்லது கனிமங்கள் (minerals) என்பர். எந்தக் கனி மத்திலிருந்து உலோகத்தைப் பொருளாதார ரீதியில் இலாபகர மாகப் பிரித்தெடுக்க முடியுமோ அந்தக் கனிமம் தாது (ore) எனப் படுகிறது. எல்லா தாதுக்களும் கனிமங்களாகும்; ஆனால் எல்லா கனிமங்களும் தாதுக்கள் ஆக மாட்டா! கனிமங்களுடன் கலந் திருக்கும் மண், பாறைகள் முதலிய மாசுகள் 'காங்கு' (gangue or matrix) என அழைக்கப் படுகின்றன. கனிமங்கள் பாறைகளின் நடுவே படுகைகளாகவும் (beds), ஆங்காங்கே சிதறிக் காணப் படும் திட்டுகளாகவும் (pockets), பாறைகளின் இடுக்குகளிடையே தாது படுகைக் கால்களாகவும் (veins) அமைந்துள்ளன.

1-1. தாதுக்கள்

தாதுக்களைப் பலவகைகளாகப் பிரிக்கலாம்: உலோகங்கள் ஆக்ஸிஜனுடனோ அல்லது மற்றத் தனிமங்களுடனோ எளிதில் செயல்படாத இயல்பைப் பெற்றிருந்தால் அவை இயற்கையில் தனிநிலையில் (native) உலோகங்களாகக் கிடைக்கின்றன; இவை உயர்தர (noble) உலோகங்களாகும். (எ-டு.) வெள்ளி, தங்கம், பிளாட்டினம். மற்றவை ஆக்ஸிஜன், சல்ஃபர், ஹாலஜன்கள் ஆகிய அலோகங்களுடன் வினைப்பட்டு பல்வேறு தாதுக் களாகக் கிடைக்கின்றன. சில முக்கியமான தாதுக்களாவன:

அட்டவணை— சில முக்கியமான தாதுக்கள்

தாதுவின் இயல்பு	தாதுவின் பெயர்
(1) தனிநிலை உலோகங்கள்	Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.
(2) ஆக்ஸைடு தாதுக்கள்	பாக்ஸைட், Al_2O_3-$2H_2O$. ரூட்டைல், TiO_2. இல்மெனைட், FeO. TiO_2. கார்னோடைட், K_2O. $2UO_3$. V_2O_5. குரோமைட், FeO. Cr_2O_3. பைரோலுசைட், MnO_2. ஹேமடைட், Fe_2O_3. ஸிங்க்கைட், ZnO. காஸிட்டெரைட், SnO_2. உல்ஃபிரமைட், FeO. WO_3. பிட்ச் பிளன்டு, U_3O_8.
(3) சல்ஃபைடு தாதுக்கள்	பாட்ரோனைட், V_2S_5+nS. அயர்ன் பைரைட்ஸ், FeS_2. ஸிங்க் பிளெண்டு, ZnS. அர்ஜென்டைட், Ag_2S. கலீனா, PbS. சின்னபார், HgS.
(4) கார்பனேட் தாதுக்கள்	மாக்னெஸைட், $MgCO_3$. டோலமைட், $MgCO_3$ Ca CO_3.) லைம்ஸ்டோன் (சுண்ணாம்புக்கல் Ca CO_3. ஸிடரைட், $FeCO_3$. மாலகைட், Cu $(OH)_2$. $CuCO_3$. காலமைன், $ZnCO_3$. செருஸைட், $PbCO_3$.
(5) சல்ஃபேட் தாதுக்கள்	ஜிப்சம், $CaSo_4$. $2H_2O$. பாரைட்டீஸ், $BaSO_4$. ஆங்கிலிஸைட், $PbSO_4$.
(6) குளோரைடு தாதுக்கள்	ராக்-சால்ட் (பாறையுப்பு), NaCl. கார்னலைட், KCl. $MgCl_2$. $6H_2O$. ஹார்ன்-சில்வர், AgCl.
(7) பாஸ்ஃபேட் தாதுக்கள்	அம்பிலிகோனைட், LiAl. (F,OH)PO_4. மோனஸைட் (Ce, Nd, Pr, La) PO_4. $Th_3(PO_4)_4$.
(8) சிலிக்கேட் தாதுக்கள்	பெரில், Be_3 Al_2 $(SiO_3)_6$. அஸ்பெஸ்டாஸ் (கல்நார்), $CaMg_3$ $(SiO_3)_4$. ஸிர்க்கோன், Zr SiO_4. தோரைட், $ThSiO_4$.

1-2. நம் நாட்டின் கனிச்செல்வம்

இயற்கையன்னையின் அருளால் நமது நாடு விலையுயர்ந்த பல கனிப்பொருட்களைக் கொண்டுள்ள பெட்டகமாகத் திகழ்கிறது எனலாம். இன்றியமையாத சில கனிப்பொருட்கள் இந்தியாவில் கிடைக்கும் இடங்களைப்பற்றி காண்போம்:

(1) **இரும்பு** *(அயர்ன்):* நமது நாட்டில் பீகார் (மயூர்பஞ்ச், சிங்பும் மாவட்டங்கள்), ஒரிசா, மைசூர், மத்திய பிரதேசம், தமிழ் நாடு (சேலம் மாவட்டம்) ஆகிய மாநிலங்களில் ஹேமடைட் தாது படிவுகளாகக் காணக் கிடைக்கிறது.

(2) **மாங்கனீஸ்:** ரஷ்யாவிற்கு அடுத்தபடியாக நமதுநாடு மாங்கனீஸை அதிக அளவு உற்பத்தி செய்கிறது. மத்தியப் பிரதேசம், மகாராஷ்டிரம், ஒரிசா, ஆந்திரப் பிரதேசம், பீகார், ராஜஸ்தான், தமிழ் நாடு, மைசூர், குஜராத் ஆகிய மாநிலங்களில் மாங்கனீஸ் தாதுக்கள் கிடைக்கின்றன.

(3) **தாமிரம்** *(காப்பர்):* இதன் தாதுக்கள் பீகார், ஒரிசா, மைசூர், சிக்கிம் ஆகிய மாநிலங்களில் கிடைக்கின்றன.

(4) **தங்கம்** (கோல்டு): இது தனிநிலையில் மைசூர், ஹைதரா பாத் ஆகிய இடங்களிலும் கங்கை, பிரம்மபுத்ரா ஆறுகளின் வண்டலாலான மணல்களிலும் காணப்படுகிறது.

(5) **அலுமினியம்:** பாக்ஸைட் தாது மத்தியப் பிரதேசம், பீகார், ஒரிசா, காஷ்மீர், தமிழ்நாடு (சேலம்) ஆகிய மாநிலங்களில் கிடைக்கிறது.

(6) **வெள்ளீயம்** (டின்): பீகார், ஒரிசா, ராஜஸ்தான் ஆகிய மாநிலங்களின் டின்-ஸ்டோன் (tinstone) தாது கிடைக்கிறது.

(7) **குரோமியம்:** இதன் முக்கிய கனிமமான குரோமைட் அல்லது குரோம் அயர்ன் தாது நம் நாட்டில் மைசூரிலும், பீகாரில் சிங்பும் மாவட்டத்திலும், தமிழகத்தில் சேலத்துக் கருகிலும், மகாராஷ்டிரா, மைசூர் மாநிலங்களிலும் கிடைக்கிறது.

(8) **டைட்டேனியம்:** இல்மெனைட் தாது நம் நாட்டில் கேரளா விலுள்ள கடற்கரை மணலில் மிகுந்த அளவில் கிடைக்கிறது; கொல்லம், திருவனந்தபுரம், கன்னியாகுமரி ஆகிய இடங்களுக் கருகில் இத்தாது கிடைக்கிறது.

(9) **தோரியம்:** அணு உலைகளில் எரிமமாகப் (fuel) பயன் படும் இவ்வுலோகம் நமது நாட்டில் குறிப்பிடத்தக்க அளவுகளில்

கிடைக்கிறது. நமது நாட்டுக் கடற்கரையிலுள்ள மணல் படிவு களில் அரை மில்லியன் டன்கள் தோரியம் ஆக்ஸைடு கிடைப்ப தாகக் கணக்கிடப்பட்டுள்ளது. தோரியத்தின் முக்கிய தாதுவான மோனஸைட் கேரள மாநிலத்தின் கடற்கரை மணற் பகுதி களிலும் மற்றும் தமிழ் நாட்டுக் கடற்கரையோரங்கள், பீகாரி லுள்ள ஹசாரிபாக் மேட்டு நிலங்கள் ஆகியவற்றிலும் காணப் படுகிறது. உலகிலுள்ள தோரிய கனிமத்தில் 90% நம் நாட்டி லேயே கிடைக்கிறது.

(10) **வெனேடியம்:** பீகார் (சிங்பும், மயூர்பஞ்ச் மாவட்டங் கள்), ஒரிசா, மத்தியப் பிரதேசம் ஆகிய மாநிலங்களில் கிடைக்கும் இரும்புத் தாதுவில் வெனேடிய, டைட்டேனிய தாதுக்கள் காணப்படுகின்றன.

(11) **டங்ஸ்ட்டன்:** நமது நாட்டில் ஜோத்பூர், பிக்கானீர் ஆகிய இடங்களில் ஷீலேட் தாதுக்கள் கிடைக்கின்றன. இயற்கை யில் இவற்றின் இருப்பு (reserves) குறைவாக இருந்தபோதிலும் நமதுநாட்டு ஃபெர்ரோ-டங்ஸ்ட்டன் உலோகக் கலவைத் தொழிலுக்குப் போதுமானதாகும்.

(12) **யுரேனியம்:** பிட்ச் பிளன்டு தாது பீகாரில் சிங்பும் மாவட்டத்தில் கிடைக்கிறது. இமாலயப் பகுதியிலுள்ள குலூ, ராம்பூர் ஆகிய இடங்களில் யுரேனியத் தாதுக்கள் கிடைப்பதற் கான சாத்தியக் கூறு பற்றி ஆய்வுகள் நடத்தப்படுகின்றன.

(13) **பெரிலியம்:** பெரில் (Beryl) படிவுகள் பீகார், ராஜஸ்தான், காஷ்மீர், தமிழ்நாடு, நெல்லூர் ஆகிய இடங்களில் காணப்படுகின்றன. இக் கனிமம் நம் நாட்டிலிருந்து வெளிநாடு களுக்கு ஏற்றுமதியாகிறது.

இவ்வுலோகங்களைத் தவிர நமது நாட்டில் நிலக்கரி, மைக்கா, சுண்ணும்புக்கல் போன்ற பல்வேறு கனிப்பொருட்களும் மலிந்துள்ளன.

1-3. உலோகவியல்

உலோகங்களை அவற்றின் தாதுக்களிலிருந்து பிரித்தெடுக்கும் முறைகளையும் அவற்றைப் பயன்படுத்தும் முறைகளையும் பற்றிக் கூறும் அறிவியலின் பிரிவிற்கு உலோகவியல் (metallurgy) என்று பெயர்.

ஓர் உலோகத்தை அதன் தாதுக்களிலிருந்து பிரித்தெடுக்கும் முறை தாதுவின் தனிப்பட்ட இயல்பையும் உலோகத்தின் வேதி

யியல் பண்புகளையும் பொருத்துள்ளது. உலோகங்களைப் பிரித்தெடுப்பதற்கு பல்வேறு முறைகள் கையாளப்படுகின்றன.

பொதுவாக உலோகவியலை நான்கு நிலைகளைக் கொண்ட செயல் முறையாகக் கருதலாம்.

(1) தாதுக்களை அடர்ப்பித்தல்,
(2) தொடக்கநிலை வேதிமுறைச் செயற்பாடு,
(3) தாதுவை உலோகமாக ஒடுக்குதல்,
(4) உலோகத்தைத் தூய்மையாக்குதல்.

1-4. தாதுக்களை அடர்ப்பித்தல் (Concentration or oredressing)

இயற்கையில் கிடைக்கும் தாதுக்களுடன் கல், மண், பாறைகள் போன்ற வேண்டாத பொருட்கள் மாசுகளாகக் கலந்துள்ளன. இம்மாசுகளை இயன்றவரை நீக்கி தாதுக்களைத் தூய்மைபடுத்தும் முறைக்கு **அடர்ப்பித்தல்** என்று பெயர். இவ்வாறு தூய்மையாக்கப்பட்ட தாதுவினை "அடர்வாக்கப்பட்டவை"(Concentrates) என்று அழைப்பர்.

(i) தாதுக்களை நொறுக்கிப் பொடியாக்கி அவற்றின் துகள்களை மாசுகளிலிருந்து பிரிப்பதற்கு கையால் பொறுக்குதல் (hand-picking) முறை கையாளப்பட்டது. தங்கம், பிளாட்டினம் சிறுமணிகளை இவ்வாறு பிரிப்பதுண்டு.

(ii) அதிக ஒப்பு அடர்த்தியுள்ள தாதுக்களை அவற்றிலுள்ள குறைந்த ஒப்படர்த்தி கொண்ட கல், மண், பாறை போன்ற மாசுகளிலிருந்து ('காங்கு') பிரிக்கும் முறை ஒப்பு அடர்த்தி வேறுபாட்டால் பிரித்தல் (gravity separation) எனப்படும். இம் முறையில் வெவ்வேறு எடைச் செறிவுள்ள பொருள்களை விரைவேகச் சூழற்சியினால் பிரிக்கும் இயந்திரங்கள் (centrifugal separators) பயன்படுத்தப்படுகின்றன. அல்லது, பொடியாக்கப்பட்ட பொருளை நீரில் தொங்க விட்டால் கனமான தாதுக்கள் விரைவிலேயே பிரிந்து அடியில் தங்கும்.

(iii) நுரை மிதப்பு முறை **(froth flotation)**: தாதுக்களை, குறிப்பாக சல்ஃபைடு தாதுக்களை, அடர்ப்பிக்க அதிகமாகப் பயன்படுவது இம் முறையாகும் இம் முறையில் நன்கு பொடியாக்கப்பட்ட தாது மிதப்புத் தொட்டியிலுள்ள நீருடன் கலக்கப்படுகிறது. நீருடன் சிறிதளவு எண்ணெய் (பைன் எண்ணெய் அல்லது கனிம எண்ணெய்) சேர்த்தால் அது நிலையான நுரையை

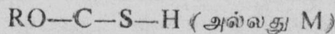
உண்டாக்க உதவும் பொருளாகப் பயன்படுகிறது. அழுத்தத்தி லுள்ள காற்றினை நீரின் வழியே செலுத்தி தொட்டியிலுள்ள

படம் 1. நுரை மிதப்பு முறை

பொடியாக்கப்பட்ட தாது நன்கு கலக்கப்படுகிறது. தாதுக்களின் துகள்கள் நுரையில் ஒட்டிக்கொண்டு மேலே எழுகின்றன. தாதுவிலுள்ள கல், மண் போன்ற மாசுகள் நீரில் நனைந்து கன மடைந்து தொட்டியின் அடியில் படிகின்றன. மேலே மிதக்கும் நுரையை அகற்றி நன்கு உலர்த்தினால் அடர்ப்பித்த தாது கிடைக்கிறது.

இம் முறையில் பிரித்தலை மேலும் பயனுள்ளதாக்க பலவகைப் பொருள்களைச் சேர்ப்பதுண்டு: (அ) நுரையுண்டாக்க உதவும் பொருள்கள் (**frothers**): பைன் எண்ணெய் போன்ற பொருட்கள் நிலையான நுரையை உண்டாக்குகின்றன; இந்நுரை மேலெழுந்து செல்கிறது. (ஆ) சேகரிப்பான்கள் (**collectors**): இவை தாதுவின் துகள்கள் நுரையில் ஒட்டிக்கொண்டு அவை சேகரிக்கப்படுவதற்கு உதவும் பொருள்களாகும். இவை தாதுத் துகள்களின் மேற்பரப் பில் ஒரு படலத்தை உண்டாக்குகின்றன; இதனால் தாதுத் துகள் கள் நீரை வெறுத்தொதுக்கி நுரையிலுள்ள காற்று எண் ணெய்க் குமிழிகளுடன் ஒட்டிக்கொள்கின்றன. கலெக்டர்கள் நீரில் கரையும் கரிமச் சேர்மங்களாகும்; உறிஞ்சும் அயனியின் மின்னேற்றத்திற்கேற்ப இவை நேர் அயனிகளாக அல்லது எதிர் அயனிகளாக உள்ளன. பெரும்பாலான மிதப்பு முறைகளில் ஜாந்தேட்டுகள் (Zanthates) நேர் அயனி கலெக்டர்களாகச்

செயல்படுகின்றன. (எ-டு) சோடியம் ஈத்தைல் ஜாந்தேட், $C_2H5OCSS\ Na$. இவை மின் முனைப்புள்ள தொகுதிகள் மூலம் தாதுக்களின் தூகள்களுடன் ஒட்டிக் கொள்வதால் அவை நீரை



RO—C—S—H (அல்லது M)
‖
S

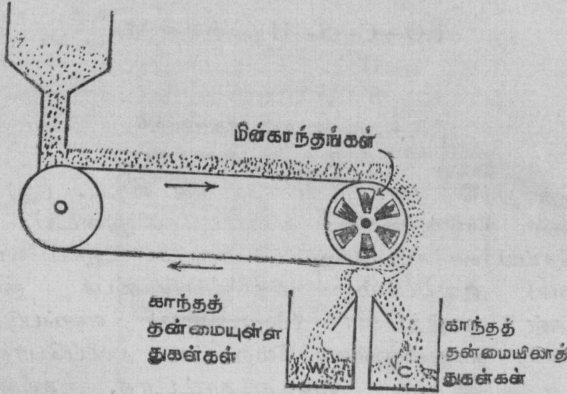
R—அல்க்கைல் தொகுதி
M—கார உலோக அயனி

வெறுத்தொதுக்கி நுரையுடன் சேர்ந்து விடும். (இ) ஊக்கப் படுத்திகளும் தாழ்த்திகளும்; கலெக்டர்களினுடைய பணியை நன்கு செய்ய ஊக்கப்படுத்தும் பொருட்கள் ஆக்டிவேட்டர்கள் (Activators) எனப்படும்; மிதக்கும்பண்பைக் குறைக்கும் பொருட்கள் தாழ்த்திகள் (depressants) எனப்படுகின்றன. இவை ஒரே தாதுவிலுள்ள வேறுபட்ட கனிப்பொருட்களைப் பிரிக்க உதவுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, கலீனா (PbS) தாதுவுடன் ZnS, (FeS_2) ஆகியவை இணைந்து காணப்படுகின்றன. பொட்டாசியம் ஈத்தைல் ஜாந்தேட்டுடன் (கலெக்டர்) சோடியம் சயனைடும் காரமும் (தாழ்த்திகள்) பயன்படுத்தி மிதப்பு முறை கையாளப்படுகிறது. தாழ்த்திகள் எனப்படுபவை ZnS, FeS_2 துகள்களின் மிதக்கும் பண்பைத் தாழ்த்துவதால், காற்றை செலுத்தும்போது பெரும்பான்மையான pbs நுரையுடன் சென்று விடுகிறது. நுரை சேகரிக்கப்பட்டு, கலீனா பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது. $CuSO_4$-ஐ ஊக்கப்படுத்தியாகப் பயன்படுத்தி இம்முறை மீண்டும் நிறைவேற்றப்படுகிறது; இது ZnS-மணிகளின் மிதக்கும் பண்பை ஊக்குவிப்பதால், இம்மணிகள் நுரையைச் சென்றடைகின்றன. மீதியுள்ள சேறுடன் (Slurry) அமிலத்தைச் சேர்த்து பைரைட்ஸின் FeS_2 மிதப்பிற்கு வழிகோலப்படுகிறது.

(iv) காந்த முறைப் பிரிவினை (**Magnetic Separation**): ஏறத்தாழ சம அடர்த்திகளையுடைய தாதுக்களை ஒப்படர்த்தி வேறுபாட்டைப் பயன்படுத்தி பிரித்தல் கடினம்.

தாதுவின் இயைபு உறுப்புக்களிலொன்று காந்தத்தால் கவரப் படும் இயல்பைப் பெற்றிருந்தால் காந்தப் பிரிவினை முறையைக் கையாண்டு அவற்றைப் பிரிக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக, டின்-ஸ்டோன், SnO_2, அடர்த்தி (6.4—7.1), உல்ஃபிரமைட், $FeWO_4$, (அடர்த்தி 7.1—7.9) ஆகிய இரண்டும் இயற்கையில் கலந்து கிடக்கின்றன. உல்ஃபிரம் தாது காந்தத்தால் கவரப் படும் தன்மையுடையது; டின்-ஸ்டோன் காந்தத்தால் ஈர்க்கப் படாத தன்மையுடையது. மின்காந்த உருளைகளின் (M) மீது

சுற்றிவரும் தோல் பட்டை வார் (belt) மீது பொடி செய்யப் பட்ட தாதுவினைச் சிறிது சிறிதாக விழச்செய்ய வேண்டும். டின்ஸ்டோன் வளையாது ஒரு குவியலாகவும் (C), காந்தத்தால்



படம் 2. காந்தமுறைப் பிரிவினை

கவரப்படும் உல்ஃபிரம் தனிக் குவியலாகவும் (W) பிரித்து சேகரிக்கப் படுவதற்கேற்ற அமைப்பு உள்ளது. இதேபோல காந்தத் தன்மையுடைய ரூட்டைல், TiO_2, தாதுவைக்குளோர் அபடைட்டிலிருந்து, $3Ca(PO4)_2$, $CaCl_2$, இக் காந்த முறையில் பிரித்தெடுக்கலாம்.

(v) நிலைமின் முறையில் பிரித்தல் (**Electrostatic Separation**): வெவ்வேறு திண்மப் பொருள்களின் துகள்கள் ஒரு மின் புலத்தில் வேறுபட்ட விதத்தில் செயல் படுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, லெட் சல்ஃபைடு நல்ல மின் கடத்தி, ஸிங்க் சல்ஃபைடு நல்ல மின் கடத்தி அன்று. எனவே இவ்விரண்டு சல்ஃபைடுகளை நிலை மின்னேற்ற புலத்தில் (electrostatic field) வைத்து தனித்தனியே பிரிக்கலாம்.

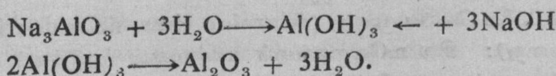
(vi) உருக்கிப் பிரித்தல் (**Liquation**): காப்பர் (தாமிரம்), டின் (வெள்ளீயம்) போன்ற எளிதில் உருகக்கூடிய உலோகங்களை எளிதில் உருக்கி எளிதில் உருகாத மாசுகளிலிருந்து பிரித்தெடுக்கும் முறைக்கு உருக்கிப் பிரித்தல் என்று பெயர்.

1-5. தொடக்கநிலை வேதிமுறைச் செயற்பாடு (**Preliminary chemical treatment**)

(i) வேதிப் பண்புகளைப் பயன்படுத்தி தாதுக்களை அடர்ப்

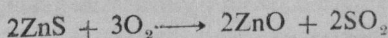
பிக்கலாம். பண்படா பாக்ஸைட், $Al_2O_3.2H_2O$, தாதுவில் ஃபெர்ரிக் ஆக்ஸைடு, டைட்டேனியம் ஆக்ஸைடு, சிலிக்கா போன்ற மாசுகள் பல்வேறு அளவுகளில் கலந்துள்ளன. அலுமினாவின் ஈரியல்புத் தன்மையைப் பயன்படுத்தி இம்மாசுகளை நீக்கி விடலாம். நன்கு பொடியாக்கப்பட்ட பாக்ஸைட் தாதுவை உயர் அழுத்தத்தில் சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலுடன், $150—170^0$-இல் வினைப்படுத்தி கரைக்கலாம்; பாக்ஸைட்டிலுள்ள அலுமினா NaOH-இல் கரைந்து சோடியம் அலுமினேட் என்னும் கரையும் சேர்மத்தைத் தருகிறது.

$Al_2O_3 + 6NaOH \rightarrow 2Na_3AlO_3 + 3H_2O$ கரையாத மாசுகள் வடிகட்டி அகற்றப் படுகின்றன. வடிநீருடன் நீரைச் சேர்த்து விளாவி, புதிய $Al(OH)_3$-ஐச் சிறிதளவு சேர்த்தால் அலுமினியம் ஹைட்ராக்ஸைடு முழுவதும் வீழ்படிவாகிறது. இதனை வடிகட்டிப் பிரித்தெடுத்து, வறுத்தால் தூய அலுமினா கிடைக்கிறது:



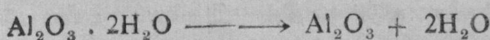
$$Na_3AlO_3 + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 \leftarrow + 3NaOH$$
$$2Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2O.$$

(ii) வறுத்தல் (Roasting): அடர்ப்பிக்கப்பட்ட உலோகத் தாதுவினை தனியாகவோ வேறு பொருட்களுடன் சேர்த்தோ மிகுதியான காற்றுப்பட அவற்றின் உருகுநிலைகளுக்கு குறைந்த வெப்பநிலைகளில் நன்கு சூடேற்றுதலுக்கு வறுத்தல் என்று பெயர். வறுத்தலின்போது எளிதில் ஆவியாகும் மாசுகள் அகற்றப் படுகின்றன. உலோகத் தாது அதனுடைய ஆக்ஸைடாக மாற்றப் படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, ஸிங்க் பிளெண்டு தாதுவினைக் காற்றுப்பட வறுத்தால் ஸிங்க் ஆக்ஸைடு உண்டாகிறது:

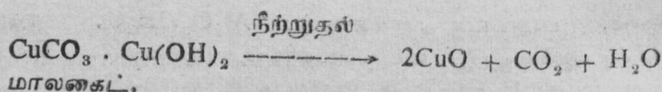


$$2ZnS + 3O_2 \longrightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

(iii) நீற்றுதல் (Calcination): தாதுவினைக் காற்றுப்படாமல் நன்கு சூடேற்றும் முறைக்கு நீற்றுதல் அல்லது புடமிடுதல் என்று பெயர். இம்முறையில் தாதுவிலுள்ள எளிதில் ஆவியாகும் மாசுகள் அகற்றப் படுகின்றன. தாதுப் பொருளானது நுண்துளை மலிந்ததாகிறது (porous). ஆக்ஸைடு, கார்பனேட் தாதுக்களை எரித்துச் சாம்பலாக்கும்போது அவற்றிலுள்ள நீர், கார்பன் டையாக்ஸைடு, ஏனைய எளிதில் ஆவியாகும் மாசுகள் ஆகியவை அகற்றப் படுகின்றன; (எ-டு) :



$$Al_2O_3 . 2H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + 2H_2O$$

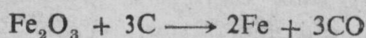


$$\underset{\text{மாலகைட்.}}{CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2} \xrightarrow{\text{நீற்றுதல்}} 2CuO + CO_2 + H_2O$$

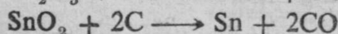
1·6. தாதுவை உலோகமாக ஒடுக்குதல்

உலோகத் தாதுவினை ஆக்ஸைடாக மாற்றிய பின்னர் கீழ் வரும் முறைகளைக் கையாண்டு அதனை உலோகமாக ஒடுக்கலாம்.

(i) **உருக்கிப் பிரித்தெடுத்தல் (Smelting):** வறுத்தெடுக்கப் பட்ட தாதுவுடன் கார்பன், சுட்டகரி (coke) போன்ற ஏதாவதொரு ஒடுக்கியைக் கலந்து உலைகளிலிட்டுச் சூடேற்றினால் உருகிய நிலையில் உலோகத்தைப் பிரித்தெடுக்கலாம்; (எ-டு):

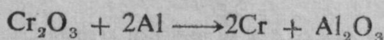


$$Fe_2O_3 + 3C \longrightarrow 2Fe + 3CO$$



$$SnO_2 + 2C \longrightarrow Sn + 2CO$$

(ii) **அலுமினிய வெப்ப முறை (Alumino thermic reduction) (கோல்ஸ்மிட் முறை):** சில உலோகங்கள் கார்பனால் ஒடுக்கப்படும் போது எளிதில் கார்பைடுகளை உண்டாக்குகின்றன. அத்தகைய உலோகங்களை அலுமினியத்தை ஒடுக்கியாகக் கொண்டு உலோகங் களாக்கலாம்; (எ-டு):

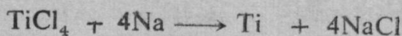


$$Cr_2O_3 + 2Al \longrightarrow 2Cr + Al_2O_3$$



$$MnO_2 + 4Al \longrightarrow 3Mn + 2Al_2O_3$$

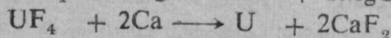
(iii) **கார அல்லது கார-மண் உலோகங்களைக் கொண்டு ஒடுக்கு தல்:** சோடியம், மெக்னீசியம், கால்சியம் ஆகியவை தற்கால உலோகவியல் செயல் முறைகளில் ஒடுக்கிகளாகப் பயன் படுகின்றன; (எ-டு):



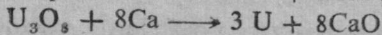
$$TiCl_4 + 4Na \longrightarrow Ti + 4NaCl$$



$$TiCl_4 + 2Mg \longrightarrow Ti + 2MgCl_2$$



$$UF_4 + 2Ca \longrightarrow U + 2CaF_2$$



$$U_3O_8 + 8Ca \longrightarrow 3U + 8CaO$$

இம் முறையில் மிகத் தூய நிலையில் உலோகங்களைப் பெறலாம்.

(iv) **ஹைட்ரஜனைக் கொண்டு ஒடுக்குதல்:** உயர் வெப்ப நிலை களில் ஹைட்ரஜன் ஒரு சிறந்த ஒடுக்கியாகச் செயல்படுகிறது. எனினும் உலோகவியல் செயல் முறைகளில் இது அதிகமாகக் கையாளப்படுவதில்லை. மாலிப்டினம், டங்ஸ்டன், நிக்கல் போன்ற உலோகங்களை ஒடுக்குவதில் இதனைப் பயன்படுத்து வதுண்டு.

(v) மின்னுல் ஒடுக்குதல் (**Electrolytic reduction**): வினைத் திற மிக்க உலோகங்களை-கார உலோகங்கள், காரமண் உலோகங் கள், அலுமினியம் போன்றவற்றை மின்னுல் ஒடுக்குதல் மூலம் செம்மையாகப் பிரித்தெடுக்க முடிகிறது. இம் முறைக்கு அலு மினுவிலிருந்து அலுமினியத்தைப் பிரித்தெடுக்கும் ஹால் (Hall) முறையும் உருக்கப்பட்ட சோடியம் குளோரைடிலிருந்து சோடி யத்தைப் பிரித்தெடுக்கும் டவுன் (Down) முறையும் சில எடுத்துக் காட்டுக்களாகும். தற்காலத்தில் டைட்டேனியம், ஸிர்க்கோனி யம், லாந்தனைடு தொகுதி உலோகங்கள் ஆகியவை மின்னுற் பகுத்தல் முறையைக் கொண்டு பிரித்தெடுக்கப்படுகின்றன.

1-7. உலோகங்களை தூய்மையாக்குதல்

மேற்கூறிய முறைகள் மூலம் தயாரிக்கப்படும் உலோகத்தில் பல மாசுகள் கலந்திருக்கும் எனவே உலோகத்தைத் தூய்மை யாக்க வேண்டியுள்ளது. தற்காலத்தில் அணு உலைகளில் பயன் படுத்துவதற்கும் குறை-கடத்தி (டிரான்சிஸ்டர்) பொருள்களைத் தயாரிப்பதற்கும் தூய நிலையில் உலோகங்கள் தேவைப்படுகின்றன பண்படா உலோகங்களைத் தூய்மையாக்குவதற்குப் பயன்படும் சில முறைகளைக் காண்போம்.

(i) கொம்பால் கலக்குதல் (**Poling**): உருக்கப்பட்ட உலோகம் பச்சையான மரக்கொம்பு கொண்டு நன்கு கலக்கப் படுகிறது. உலோகத்தில் ஆக்ஸைடு மாசாகக் கலந்திருந்தால் அது வாயுக்களால் ஒடுக்கப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக, கொப் புளத் தாமிரத்திலுள்ள காப்பர் ஆக்ஸைடு ஒடுக்கப்படுகிறது. மேலும் உருக்கப்பட்ட உலோகம் பெருமளவில் காற்றை உறிஞ்சு வதால் உலோகத்திலுள்ள மாசுகள் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, டின் கட்டியை (block tin) உருக்கி, பச்சையான மரக்கொம்புகளால் கலக்கினுல் அதிலுள்ள மாசுகள் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து மேலே மிதப்புக் கசடாக (scum) வெளிவரும்போது அவற்றை நீக்கி விடலாம்.

(ii) புடமிடுதல் (குயூப்பலேஷன்) முறை (**Cupellation**): மாசு கலந்த வெள்ளியை (சில்வரை) எதிர் அனல் உலையில் வைத்துக் காற்றைச் செலுத்திச் சூடேற்றினுல் அதிலுள்ள லெட் ஆக்ஸிஜ னேற்றமடைந்து லெட் மோனுக்ஸைடாக மாறுகிறது; இது காற்றினுல் வெளியேற்றப் படுகிறது; எஞ்சியுள்ள சில்வர் 99·5% தூய்மையானதாக இருக்கும்.

(iii) உருக்கிப் பிரித்தல் (**Liquation**): எளிதில் உருகி இளகுந் தன்மையுள்ள உலோகங்களை (எ-டு: லெட், டின்) எதிர் அனல்

உலையின் சாய்வான தரையில் காற்றுப்பட உருக்கினால், உலோகங்கள் மட்டும் உருகிப் பிரிந்தோடும்; அவற்றிலுள்ள மாசுகள் உருகாமல் பின் தங்கி விடும்.

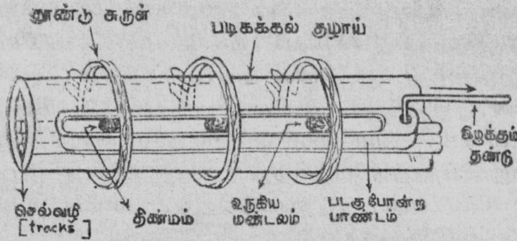
(iv) காய்ச்சி வடித்தல் (**Distillation**): ஸிங்க், மெர்க்குரி போன்ற எளிதில் ஆவியாகும் உலோகங்களைக் காய்ச்சி வடித்து, அவற்றிலுள்ள ஆவியாகாத மாசுகளிலிருந்து பிரித்துவிடலாம்.

(v) பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் (**Fractional distillation**): ஸிங்க்கைப் பிரித்தெடுத்தலின்போது வாலைகளில் முதலில் கிடைக்கும் பகுதிகளில் 1-6% காட்மியமும் கலந்திருக்கும். இவற்றைச் சுட்டகரியுடன் சேர்த்து மீண்டும் காய்ச்சி வடித்தால் காட்மியம் அதிகமான அளவில் வெளியேறும். காய்ச்சி வடித்தலை மீண்டும் மீண்டும் கையாண்டு ஸிங்க்கிலுள்ள காட்மியத்தைப் பிரித்து விடலாம்.

(vi) மின்னால் மீதூயதாக்கல் (**Electrolytic refining**): மாசு கலந்த உலோகத்தை நேர்மின் முனையாகவும் தூய உலோகத்தை எதிர்மின் முனையாகவும் அமைத்து ஏற்ற மின்பகுபொருளைப் பயன்படுத்தி மின்சாரத்தைச் செலுத்தினால் தூய உலோகம் எதிர்மின் முனையில் படிகிறது. காப்பர் போன்ற உலோகத்தில் சிறிதளவு மாசு கலந்திருந்தாலும் அது உலோகத்தின் கடத்துதிறனை வெகுவாகக் குறைத்துவிடும்; மின்பகுப்பு முறையைக் கையாண்டு உலோகங்களை மிகத் தூயநிலையில் பெறலாம்.

(vii) மண்டல உருக்குதல் உத்தி (**Zone melting technique**): மண்டல உருக்குதல் உத்தி (தொழில் துறை நுட்பம்) எனப்படுவது உலோகங்களைத் தூய்மையாக்குவதற்குப் பயன்படும் தற்கால சாதனங்களில் ஒன்றாகும். இம்முறையைத் தொழில் நுணுக்கத்தோடு கையாண்டால் பத்துகோடி (billion) பங்கில் ஒரு பங்கிற்கும் குறைவாக மாசுகளின் அளவைக் குறைத்து விடலாம்.

ஏற்ற பொருளால் செய்யப்பட்டதும், வாயிவினால் நிரப்பப்பட்டுள்ளதுமான நீண்ட குழாயைச் சுற்றி வரிசையாக தூண்டு சுருள்கள் (induction coils) அமைக்கப்பட்டுள்ளன. இவை குறுகலான மண்டலங்களில் (narrow zones) உலோகத்தை உருக்குவதற்கான வெப்பத்தை அளிக்கின்றன. தூயநிலையிலுள்ள உலோகம் இக்குழாயின் வழியே இழுக்கப்படுகிறது. மாசுகள் நீர்மத்தில் அதிகமாகக் கரையுமாதலால் உயர் வெப்பநிலை மண்டலங்களில் தங்கும்; அவை தூய உலோகக் கட்டியின் ஒரு முனையில் சென்று சேருகின்றன.



படம் 3. கூண்டு மண்டல உருக்குதல் உத்தி

மிகமிகத் தூய (ultra pure) உலோகங்களைத் தயாரிக்கக் கையாளப்படும் புதிய முறை கூண்டு மண்டல உருக்குதல் உத்தி (cage-zone melting technique) எனப்படும். இம்முறையில் நீண்ட சதுர வடிவிலுள்ள மாசுகள் கலந்த உலோகப் பாளம் நகரும் மேடைமீது செங்குத்தாக அமைக்கப்பட்டுள்ளது; சூடேற்றும் தாமிரக் குழாய்ச் சுருளினுள்ளே உலோகப் பாளத்தை மேலும் கீழுமாக நகர்த்துவதற்கு மேடை உதவுகிறது. சுருளும் மேடையும் உயர் வெற்றிடத்தைக் கொண்டுள்ள கலனில் அடைத்து வைக்கப் பட்டுள்ளன. சுருளின் வழியே வலுவான மின்னோட்டத்தைச் செலுத்தினால், இம் மின்னோட்டம் உலோகக் கட்டியினுள் தூண்டப்படுகிறது; எனவே உலோகம் உள்ளிருந்து வெளிப்புறமாக உருகத் தொடங்குகிறது. உலோகப் பாளத்தின் நான்கு மூலைகளும் உருகுவதில்லை; ஆனால் அவை உருகிய உலோகம் சிக்கிக் கொள்ளும் ஒரு கூண்டினை அமைக்கின்றன. இவ்வாறாக உலோகப் பாளம் தனக்கான ஒரு மூசையாகச் செயல்பட்டு வெண் சூட்டு நிலையிலுள்ள உலோகம் மீதூயதாக்கப் படுகிறது. இம் முறையைக் கையாளத் தொழில் நுணுக்கக் கட்டுப்பாடு தேவைப் படுகிறது காலியம், தோரியம், யுரேனியம் போன்ற உலோகங் கள் இம்முறையைப் பயன்படுத்தி மிகத் தூயதாக்கப் படுகின்றன.

1-8. உலோகவியலில் பயன்படும் உலைகள்

உலோகவியலில் பலவகை உபயோகங்களுக்கு ஏற்றவாறு பல வித உலைகள் (furnaces) பயன்படுத்தப்படுகின்றன. சில முக்கிய மான உலைகளைப் பற்றி சுருக்கமாகக் காண்போம்:

(i) ஊது உலை (**Blast furnace**): இது எஃகினாலான சுமார் 100 அடி உயரமுள்ள அமைப்பாகும்; இதன் உட்புறத்தில் வெப்பம் தாங்கவல்ல கற்கள் அமைக்கப்பட்டுள்ளன. அடியி லுள்ள கணப்பறையின் (hearth) உட்புறத்திலும் வெப்பம் தாங்க வல்ல பொருள் பூசப்பட்டிருக்கும். உலையின் உச்சியில் தாது மற்றும் தேவையான பொருள்களை (charge) உட்செலுத்துவதற்

கான கிண்ணக் கூம்பு அமைப்பு (cup and cone arrangement) உள்ளது; தேவையற்ற (கழிவு) வாயுக்களை வெளியேற்றும் ஒரு குழாயும் இருக்கிறது. உலையின் அடிப்பாகத்தில் இரண்டு திறப்புகள் உள்ளன. இதற்குச் சிறிது மேற்புறத்தில் சில குழாய்கள் (tuyeres) உள்ளன. இவற்றின் வழியே 800° வரை சூடு படுத்தப் பட்ட காற்று செலுத்தப்படுகிறது. ஊது உலை இரும்பு (அயர்ன்) உலோகவியலில் பயன்படுத்தப்படுகிறது. காப்பர் சல்ஃபைடை உருக்குவதிலும் இவ்வகை உலை பயன்படுகிறது.

(ii) பெசிமர் மாற்று உலை (**Bessemer converter**): இது எஃகுத் தகடுகளாலான பேரிக்காய் வடிவுடைய (pear shaped) உலையாகும்: இதன் உட்புறம் சிலிக்காவினால் பூசப்பட்டுள்ளது. இதன் அடிப்பாகத்திலுள்ள துளைகளின் வழியே காற்று செலுத்தப் படுகிறது. அச்சுத் தாங்கிகளில் (trunions) பொருத்தப்பட்டுள்ள பெசிமர் மாற்றுலையை எந்த நிலையிலும் இருக்கச் செய்யலாம். எஃகினைத் தயாரிக்கவும், காப்பர் உலோகவியலிலும் பெசிமர் மாற்றுலை பயன்படுகிறது.

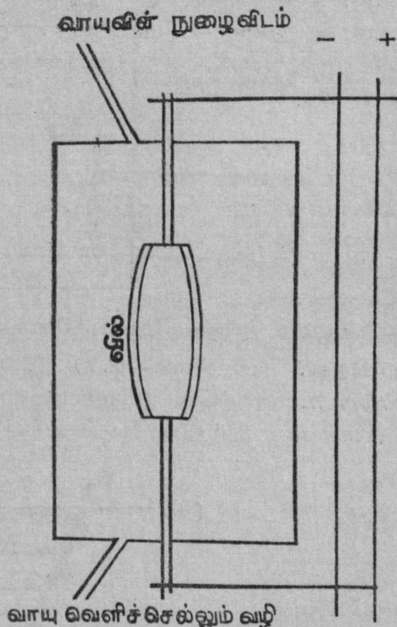
(iii) எதிர் அனல் உலை (**Reverberatory furnace**): இவ்வுலையில் எரிமம் (fuel) ஓரிடத்தில் எரிக்கப்பட்டு, சூடான காற்றும் சுடரும் தாதுக்களின்மேல் படும்படி செய்து சூடேற்றப் படுகிறது. டின், லெட் போன்றவற்றின் உலோகவியலில் எதிர் அனல் உலை பயன்படுத்தப் படுகிறது.

(iv) மூட்ட வெப்ப உலை (**Muffle furnace**): இவ்வுலையில் எரிமத்தால் உண்டாகும் பொருள்கள் தாதுக்களை வந்தடையாதபடி அமைக்கப்பட்டுள்ளது (எதிர் அனல் உலையில் வினைபுரியும் பொருள்கள்மீது நேரடியாக உலைச்சுடர் படுகிறது; மூட்ட வெப்ப உலையில் சுடர் வினைபடு பொருள்கள் மீது நேரடியான தொடர்பு கொள்வதில்லை). வினைபடு பொருள்கள் மூடப்பட்டுள்ள வாலைகளில் அல்லது மூசைகளில் வைக்கப்பட்டிருக்கும். இவை வெளிப்புறமிருந்து சூடேற்றப்படுகின்றன. ஸிங்க் உலோகவியலில் இவ்வகை உலை பயன்படுத்தப்படுகிறது.

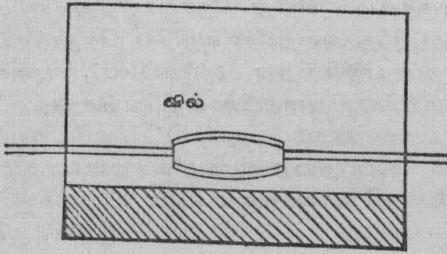
(v) வெப்ப மீட்புக் காய்முறை உலைகள் (**Regenerative furnaces**): வெப்பமீட்புக் காய்முறை அமைப்பில் வாயு நிலையிலுள்ள எரிமங்களைப் பயன்படுத்தும் உலைகளில் (எதிர் அனல் உலையில் அல்லது மூட்ட வெப்ப உலையில்) புகை போக்கிக் குழல் (flue) வழியே வெளிச் செல்லும் வாயுக்களின் வெப்பம் வீணாவதைத் தடுக்க ஏற்பாடுகள் உள்ளன. சூடான இவ்வாயுக்கள் செங்கல்லாலான அறை வழியே செலுத்தப்படும்போது அவ்வறை வெப்பமடைகிறது; வெளிச்செல்லும் காற்று குறைந்த

வெப்பநிலையைக் கொண்டிருக்கும். சிறிது நேரங்கழித்து எரிமமாகப் பயன்படும் வாயுக்கள் இந்த அறையின் வழியே செலுத்தப்பட்டு முன்கூட்டி சூடேற்றப் படுகின்றன (preheated). புகைபோக்கிக் குழல் வாயுக்கள் மற்ெறாரு அறையின் வழியே செலுத்தப்பட்டு அதனைச் சூடேற்ற உதவுகின்றன. முன்கூட்டி-சூடேற்றப்பட்ட வாயுக்கள் அதிகமான வெப்பத்தை வழங்க வல்லனவாகும். சிறிது நேரங்கழித்து புகைபோக்கி வாயுக்களும் எரிம வாயுக்களும் எதிர்த்திசைகளில் மாற்றி செலுத்தப்படுகின்றன. இவ்வாறாக வெளியிடும் வெப்பத்தை மீட்டு, தணலில் ஊட்டும் அமைப்பானது எஃகினைத் தயாரிக்கும் திறந்த கனப்பு உலையில் (open hearth furnace) பயன்படுத்தப் படுகிறது.

(vi) மின்னுலைகள் (**Electric furnaces**) : இவ்வகை உலைகள் மின்சாரம் மலிவாகக் கிடைக்குமிடங்களிலும், உயர்வெப்பம் தேவைப்படும்போதும், தூய நிலையில் உலோகங்கள் தயாரிக்கப்படும் போதும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. மின்னுலைகளை மின்வில் உலைகள் (arc furnaces), மின்தடை உலைகள் (resistance furnaces) என இரு பெரும் பிரிவுகளாகப் பிரிக்கலாம். வில் உலைகளில் மின் வில்லில் உண்டாக்கப்படும் வெப்பம் வாயுச் சூழலில் மட்டுமே எரியும்; ஆனல் மின்தடை உலைகளில் திண்ம அல்லது நீர்ம நிலையிலுள்ள தடைசெய் பொருளானது (resistor) சூடேற்றப்படுகிறது. மின்வில் உலை, மின்தடை உலை ஆகியவற்றில் நேரடி-வெப்ப, மறைமுக வெப்ப உலைகள் என இருவகைகள் உள்ளன. (படங்கள் 4, 5). நேரடி வகையைச் சேர்ந்த உலைகளிலெல்லாம் சூடேற்றப்பட வேண்டிய பொருளின் உள்ளேயே வெப்பம் நேரடியாக உண்டாக்கப் படுகிறது. மறைமுக வகையைச் சேர்ந்த உலைகளில் சூடேற்றப்பட வேண்டிய பொருள்களி



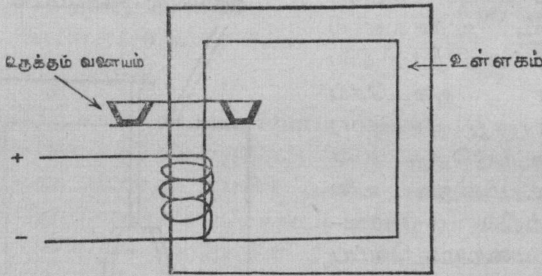
படம் 4· நேரடி வெப்ப வில் உலை



படம் 5.
மறைமுக-வெப்ப வில் உலை

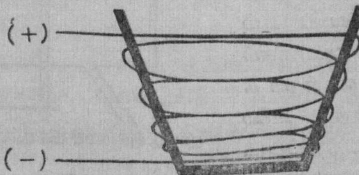
லிருந்து தனித்து அமைந்துள்ள வெப்ப மூலத்திலிருந்து (heat source) வெப்பம் உற்பத்தியாகிறது; வெப்பங் கடத்தல், வெப்பச் சலனம், அல்லது கதிர் வீச்சல் மூலம் இவ்வெப்பமானது சூடேற்றப்பட வேண்டிய பொருளுக்கு மாற்றப்படுகிறது. எனவே நேரடி வெப்ப உலைகளில் சூடேற்றப்பட வேண்டிய பொருளானது மின்தொடர் சுற்றில் ஒரு பகுதியாகவே உள்ளது; மறைமுக வெப்ப உலைகளில் மின் சுற்றில் அவ்வாறு அங்கமாக இருப்பதில்லை.

கிளர்மின் உலைகளில் (induction furnaces) சூடேற்றப்பட வேண்டிய பொருளும் மின்வழங்கும் அமைப்பும் தொடர்பு நிலையில் இல்லாமலேயே மின்னோட்டம் பொருளுக்குச் செலுத்தப்



படம் 6. நேரடி-வெப்ப மின்தடை உலை (உள்ளகத்துடன்)

படுகிறது. (படங்கள்—6,7) இவ்வகை உலைகளில் சிலவற்றில் காந்த உள்ளகங்கள் (magnetic cones) உள்ளன; சில உலைகள் உள்ளகங்கள் இல்லாமலே செயல்படுகின்றன.



படம் 7. நேரடி-வெப்ப மின்தடை உலை உள்ளகமின்றி

மின்உலைகள் உலோகவியல் தவிர ஏனைய தொழில்களிலும் பயன்படுகின்றன; பீங்கான் தொழில், பிளாஸ்ட்டிக்குகள் செய்தல் வேதியியல் தொழில்கள் ஆகியவற்றில் இவை பயன்படுகின்றன. உலோகவியலில் தேவைப்படும் உச்ச வெப்பநிலை, சூடேற்றப்படும் பொருளின் மின்கடத்துதிறன் ஆகியவற்றைப் பொருத்து குறிப்பிட்டவகை மின்னுலை பயன்படுத்தப் படுகிறது. எரிமங்கள் பயன்படுத்தப்படும் உலைகளைவிட மின்னுலைகள் சிறந்தவையாகும்; எனினும் இது மின்சாரம் மலிவாகக் கிடைப்பதைப் பொருத்துள்ளது.

2. உலோகப் பிணைப்பு
(Metallic Bond)

2-1. உலோகங்களின் பொதுப்பண்புகள்

ஓர் உலோகத்தின் அணுக்கள் எவ்வாறு பிணைக்கப்பட்டுள்ளன என்பதை அவ்வுலோகத்தின் பண்புகளைக் கொண்டு அறியலாம். உலோக நிலைக்குத் தனிச்சிறப்பாக அமைந்துள்ள சில பொதுவான பண்புகளைக் காண்போம்:

(i) மின், வெப்பக் கடத்துதிறன்: உலோகங்கள் சிறந்த மின் கடத்திகளாகவும் வெப்பக் கடத்திகளாகவும் உள்ளன. உலோகங்களால் மின் கடத்தப்படும் முறை மின் பகுப்பில் நிகழும் மாற்றத்திலிருந்து மாறுபடுகிறது. இம்முறையில் எப்பொருளின் இட மாற்றமும் நிகழ்வதில்லை; எலெக்ட்ரான்கள் மட்டுமே இடம் பெயர்ந்து செல்கின்றன.

(ii) ஒளியியல் பண்புகள்: உலோகங்களின் மற்றொரு தனிச் சிறப்புப்பண்பு அவைகளின் ஒளிமிக்க தோற்றமாகும்; இது 'உலோகப் பளபளப்பு' (metallic lustre) எனப்படும். ஏறத்தாழ எல்லா உலோகங்களும் வெள்ளி போன்ற வெண்ணிறமுடையன அல்லது சிறிது சாம்பல் நிறமாக உள்ளன. எல்லாவித அலை நீளங்களுடைய ஒளிக்கற்றைகளை உறிஞ்சி, உடனே கதிர்வீசுவதே (ஒளிக் கதிர்களாகி விடுவதே) இதற்குக் காரணமாகும்.

(iii) இயந்திரவியல் பண்புகள்: உலோகங்கள் தூயநிலையில், உயர்ந்த இழுவலிமை (tensile strength) உடையவை. இவற்றைத் தகடுகளாக அடிக்கலாம், கம்பிகளாக நீட்டலாம். எனவே உலோக அணுக்களிடையே ஒட்டக்கூடிய (பிணைவு) விசை (cohesive force) இருக்க வேண்டும்.

(iv) உள்ளமைப்புச் சார்ந்த (structural) இயல்புகள்: திண்ம உலோகங்கள் இழையமைப்பில் (texture) அலோகங்களிலிருந்து

வேறுபடுகின்றன. படிக நிலையிலுள்ள அலோகங்கள் தனிப்பட்ட (discrete) மூலக்கூறுகளைக் கொண்டுள்ளன; இவை ஓரளவு திறந்த இழையமைப்பும் குறைவான அடர்த்தியும் உடையவை. ஆனால் உலோகப் படிகங்களில் அணுக்கள் இறுக்கமாகப் பிணைக்கப்பட்டிருப்பதால் உலோகங்களின் அடர்த்தி அதிகமாக உள்ளது; அணுக்கள் மிக நெருங்கி அடங்கிய அமைப்பைப் பெற்றுள்ளன: ஒவ்வொரு அணுவும் தன்னைச் சூழ்ந்து குறிப்பிட்ட எண்ணிக்கையுள்ள பல அணுக்களை அண்மையில் கொண்டுள்ளன.

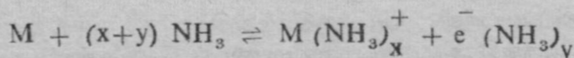
உலோகங்களில் அணுக்களின் நெருங்கி அடக்கிய அமைப்பு என்பது கோளங்களின் மிக நெருங்கி அடக்கிய அமைப்பினை ஒத்ததே என X-கதிர்களைப் பயன்படுத்திய படிக அமைப்பாய்வியல் (crystallography) புலப்படுத்துகிறது. கோளங்களின் நெருங்கி அடக்கிய அமைப்பு மூன்று வகை படிக அணிக்கோவைகளை (crystal lattices) உண்டாக்கலாம்: (i) அறு கோணப் படிக (hexagonal) அமைப்பு, (ii) முகப்பு-மையக் கனசதுர அமைப்பு (face-centred cubic), (iii) பொருள்-மையக் கனசதுர அமைப்பு (body-centred cubic). பெரும்பாலான உலோகங்கள் முதலிரண்டு வடிவங்களிலும், ஒரு சில உலோகங்கள் மூன்றாவது வடிவிலும் படிகங்களாகின்றன.

(v) ஒளி-மின் விளைவும், வெப்ப-அயனி உமிழ்வும்: பெரும்பாலான உலோகங்கள் குறைந்த அலை நீளங்களையுடைய (அல்லது உயர்ந்த அதிர்வெண்களையுடைய) ஒளிக்கதிர்களால் தாக்கப்படும் பொழுதும், உயர்ந்த வெப்பநிலைக்கு சூடேற்றப்படும்போதும் எலெக்ட்ரான்களை உமிழ்கின்றன. இவ்வியற்பாடுகள் முறையே "ஒளி-மின் விளைவு" (photo-electric effect), "வெப்ப-அயனி விளைவு" (thermionic emission) என அழைக்கப் படுகின்றன. இவ்விரு நிகழ்ச்சிகளுக்கும் உலோக அணுக்களில் இணைதிற எலெக்ட்ரான்கள் பிடிப்பற்ற நிலையில் இருப்பதே காரணமாகும்.

(vi) பாரா-காந்த ஏற்புத்திறன்: பல உலோகங்கள் சிறிதளவு பாரா-காந்த ஏற்புத்திறனை (Para magnetic suscep.ibility)க் காட்டுகின்றன; இப்பண்பு வெப்ப நிலையைப் பொருத்ததல்ல.

(vii) நீர்ம அம்மோனியா கரைசல்கள்: கார உலோகங்கள், காரமண் உலோகங்கள் போன்ற எளிதில் எலெக்ட்ரான்களை இழக்கும் உலோகங்கள் நீரற்ற அம்மோனியா நீர்மத்தில் தாராளமாகக் கரையும். இக்கரைசல்கள் சுமாரான நிலைத்தன்மையுடையவை; இவற்றிலிருந்து உலோகங்களை எவ்வித மாற்றமுமின்றி திரும்பப் பெறலாம். இக்கரைசல்களை அடர்வாக்கும்

போது உலோகப் பளபளப்புடன் கூடிய வெண்கல நிறத்தைப் பெறுகின்றன. நீர்த்த கரைசல்கள் நீலநிறமுடையவை; இவை மின் கடத்தும் திறனைக் கொண்டுள்ளன. இவ்வுலோகங்கள் கரைவதனைப் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்:



$$M + (x+y)\ NH_3 \rightleftharpoons M\,(NH_3)_x^{+} + \bar{e}\ (NH_3)_y$$

இவ்வுலோகங்களின் படிக அமைப்புகளில் எலெக்ட்ரான்கள் தனி நிலையில் இருப்பதாகக் கொண்டு, அம்மோனியாவினுல் அவை எளிதில் அகற்றப்படுவதை விளக்கலாம்.

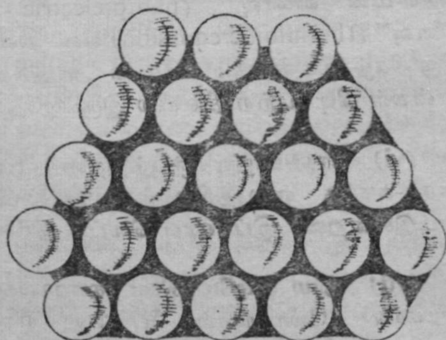
2-2 கோளங்களின் மிக நெருங்கி-அடக்கிய அமைப்பு

உலோகங்களின் x-கதிர் ஆய்வுகளிலிருந்து அவற்றின் அணுக்கள், சம அளவுள்ள கோளங்கள் மிகக் குறைந்த இடைவெளியே (minimum of interstitial space) இருக்கும்படியாக நெருங்கி அடக்கி வைக்கப்பட்டிருப்பதைப் போல அமைந்துள்ளன எனத் தெரிகிறது. பார்லோ (Barlow) என்பவர் சமான கோளங்களின்மிக நெருங்கி அடக்கிய அமைப்பு இரண்டு அமைப்பு முறைகளில் இருக்கலாம் எனக் கண்டறிந்தார்.

(i) அறுகோண நெருங்கி-அடக்கிய அமைப்பு (hexagonal closest packing; h.c p)

(ii) கன சதுர நெருங்கி-அடக்கிய அமைப்பு (cubical closest packing; c.c.p.)

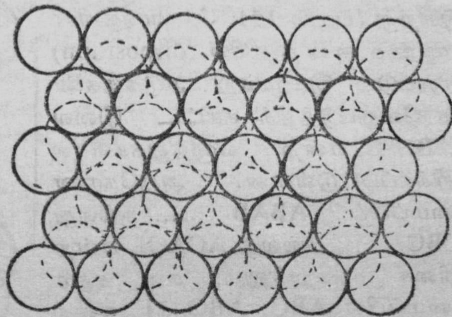
கோளங்களை ஒற்றையான நெருங்கி-அடக்கிய அடுக்காக (layer) அமைப்பதற்கு ஒரு வழி மட்டுமே உள்ளது. இவ்வமைப்பில் ஒவ்வொரு கோளமும் 6 கோளங்களுடன் தொடு நிலையில் உள்ளது [படம் 8].



படம் 8. நெருங்கி-அடக்கிய அடுக்கில் கோளங்களின் அமைப்பு

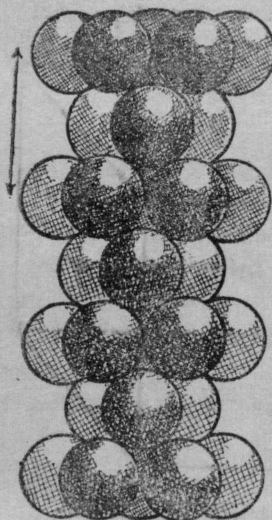
இரண்டாவது அடுக்கின் கோளங்கள் முதல் அடுக்கிலுள்ள கோளங்களின் பள்ளங்களில்(depressions) பொருந்தும்படி

அடுக்குகள் ஒன்றன்மீது ஒன்றாக அமைந்துள்ளன. இவ்வடுக்கிலும் ஒவ்வொரு கோளமும் அதே அடுக்கிலுள்ள மற்ற ஆறு கோளங்களுடனும் அதே சமயத்தில் முதல் அடுக்கிலுள்ள மூன்று கோளங்களுடனும் தொடுநிலையில் உள்ளது (படம் 9). (படத்தில் முதல் அடுக்கு முழுக் கோடுவட்டங்களாலும், இரண்டாவது அடுக்கு புள்ளிகளாலான வட்டங்களாலும் குறிக்கப்பட்டுள்ளன.)



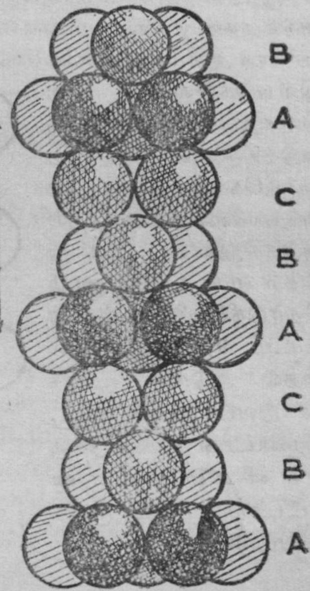
படம் 9. கோளங்களின் நெருங்கி-அடக்கிய அமைப்புடைய முதலிரண்டு அடுக்குகள்

இவற்றின்மீது நெருக்கமான அமைப்புடைய மூன்றாவது அடுக்கு இருவழிகளில் அமையலாம்: (i) கோளங்கள் பள்ளங்களில் பொருந்துமாறு-அதாவது, மூன்றாவது அடுக்கிலுள்ள கோளங்கள் முதல் அடுக்கின் கோளங்களுக்குமேலே நேர் செங்குத்தாக இருக்கும்படி அமைக்கலாம். மூன்று அடுக்குகளைக் கொண்ட இந்த அமைப்பு—முதல் அடுக்கும் அதனையொத்த மூன்றாவது அடுக்கும் உடைய அமைப்பு—"அறுகோண நெருங்கி-அடக்கிய அமைப்பு" (h.c.p) எனப்படுகிறது. (படம் 10) (ii) இரண்டாவது அடுக்கிலுள்ள கோளங்களால் நிரப்பப்படாத முதல் அடுக்கின் பள்ளங்களில் மூன்றாவது அடுக்கிலுள்ள கோளங்களை அமைக்கலாம். மூன்று அடுக்குகளைக் கொண்ட இவ்வமைப்பில் ஒவ்வொரு அடுக்கும் மற்ற இரண்டிலிருந்து

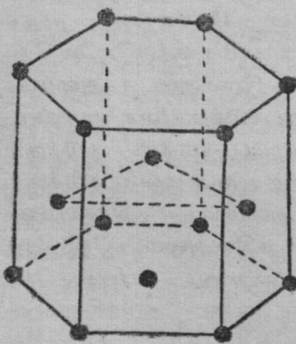


படம் 10. அறுகோண நெருங்கி-அடக்கிய அமைப்பு

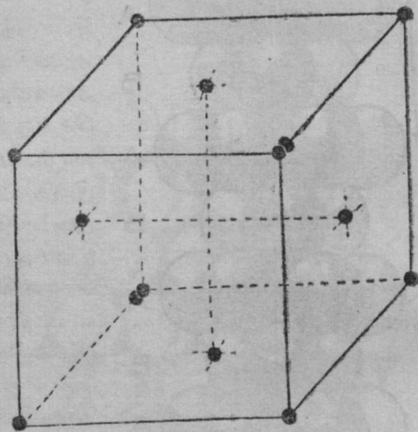
வேறுபடுகிறது. இவ்வமைப்பு ''கனசதுர நெருங்கி-அடக்கிய அமைப்பு'' (c.c.p) என அழைக்கப் படுகிறது (படம் 11). கோளங்களின் ஒழுங்கமைத்தலில் (disposition) மாறுபடும் இம்மூன்று அடுக்குகளை யும் வேறுபடுத்திக் காட்ட இவை A, B, C, என்ற எழுத்துக்களால் குறிக்கப்பட்டுள்ளன. அறுகோண அமைப்பில் ABAB ....(அல்லது BCBC........ அல்லது ACAC) என்ற வரிசை முறையிலும், கன சதுர அமைப்பில் ABC, ABC...... என்ற வரிசை முறையிலும் அடுக்குகள் அமைந்துள்ளன. இவ்விரு அமைப்பு களின் இயலுருத் தோற்றங்களைக் கீழ்வருமாறு காட்டலாம்; படத்தில் கருப்பு நிறப் புள்ளிகள் கோளங் களின் மையங்களைக் குறிக்கின்றன (படங்கள் 12, 13).



படம் 11. கனசதுர நெருங்கி-அடக்கிய அமைப்பு



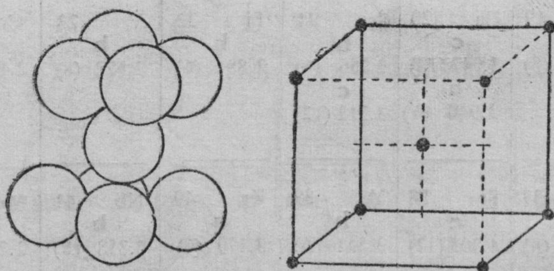
படம் 12. அறுகோண நெருங்கி-அடக்கிய அமைப்பு



படம் 13. கனசதுர நெருங்கி-அடக்கிய அமைப்பு

(இயலுருத் தோற்றங்கள்)

பொருள்-மைய கனசதுர அமைப்பு: உலோக நிலையில் காணப் படும் மூன்றாவது உள்ளமைப்பு "பொருள்-மைய கனசதுர அமைப்பு" (b.c.c)எனப்படும். கனசதுரத்தின் மூலை ஒவ்வொன்றி லும் ஒரு கோளம் வீதம் எட்டு கோளங்கள் எட்டு மூலைகளில் அமைந்துள்ளன; ஒன்பதாவது நடுவில் அமைந்துள்ளது. எனவே ஒவ்வொரு கோளமும் தன்னைச் சுற்றி 8 கோளங்களை அண்மையில் பெற்றுள்ளது. இவ் வடிவ அமைப்புடன் படிகங்களாகும் உலோகங்களின் ஒருங்கிணைதல் எண் (Co-ordination number) 8 ஆகும்.



படம் *14*. பொருள்-மைய கனசதுர அமைப்பு

2-3. உலோகங்களின் படிக அமைப்புகள்

உலோகங்களின் படிக அமைப்புகளைக் காட்டும் அட்டவணை கீழே தரப்பட்டுள்ளது:

அட்டவணையில், **c**-என்னும் குறியீடு கனசதுர நெருங்கி-அடக்கிய அமைப்பையும் (c.c.p), **b**-என்பது பொருள்-மைய கன சதுர அமைப்பையும் (b.c.c), **h**-என்பது அறுகோண நெருங்கி அடக்கிய அமைப்பையும் (h.c.p), **d**-என்பது வைரத்தின் அமைப் பையும் குறிக்கின்றன. குறியீடுகளுக்குக் கீழே அணுவிடைத் தூரங்கள் (Å) தரப்பட்டுள்ளன; அடைப்புக் குறிக்குள் உலோக அணுவைச் சூழ்ந்து அண்டையிலிருக்கும் அணுக்களின் எண்ணிக்கை குறிப்பிடப்பட்டுள்ளது.

உலோகங்களில் பெரும்பாலானவை கனசதுர நெருங்கி-அடக் கிய அமைப்பை அல்லது அறுகோண நெருங்கி-அடக்கிய அமைப் பை அல்லது இரண்டையுமே கொண்டிருப்பது கவனிக்கத் தக்க தாகும்.

உலோகங்களின்

Li 3 b 3.039 (8)	Be 4 h 2.226 (6)					
Na 11 b 3.716 (8)	Mg 12 h 3.197 (6)	Al 13 c 2.864 (12)				
K 19 b 4.544 (8)	Ca 20 c 3.947 (12) h 3.940 (6)	Sc 21 h 3.256 (6) c 3.212 (12)	Ti 22 h 2.896 (6)	V 23 b 2.622 (8)	Cr 24 b 2.498 (8)	Mn 25 c b
Rb 37 b 4.950 (8)	Sr 38 c 4.303 (12)	Y 39 h 3.551 (6)	Zr 40 h 3.179 (6)	Nb 41 b 2.858 (8)	Mo 42 b 2.725 (8)	Tc 43 h 2.703 (6)
Cs 55 b 5.324 (8)	Ba 56 b 4.347 (8)	La 57 c 3.745 (12) h 3.739 (6)	Hf 72 h 3.127 (6)	Ta 73 b 2.860 (8)	W 74 b 2.741 (8)	Re 75 h 2.741 (6)
Fr 87	Ra 88	Ac 89 c 3.756 (12)	Th 90 c 3.595 (12)	Pa 91 tetragonal 3.212 (8) 3.238 (2)	U 92 orthorhombic 2.770 (2) 3.280 (4)	Np 93
Ce 58 c 3.650 (12) h 3.620 (6)	Pr 59 c 3.649 (12) h 3.640 (6)	Nd 60 h 3.628 (6)	Pm 61 h	Sm 62 rhombohedral	Eu 63 b 3.989 (8)	Gd 64 h 3.573 (6)

Fe 26 **b** 2.482 (8)	Co 27 **h** **c** 2.506 (12)	Ni 28 **c** 2.492 (12)	Cu 29 **c** 2.556 (12)	Zn 30 **h** 2.665 (6)	Ga 31 ortho- rhombic	Ge 32 **d** 2.450 (4)
Ru 44 **h** 2.650 (6)	Rh 45 **c** 2.690 (12)	Pd 46 **c** 2.751 (12)	Ag 47 **c** 2.889 (12)	Cd 48 **h** 2.979 (6)	In 49 tetragonal 3.251 (4) 3.373 (8)	Sn 50 **d** 2.810 (4) tetragonal 3.022(4)
Os 76 **h** 2.675 (6)	Ir 77 **c** 2.714 (12)	Pt 78 **c** 2.775 (12)	Au 79 **c** 2.884 (12)	Hg 80 rhombohe- dral	Tl 81 **h** 3.408 (6)	Pb 82 **c** 3,500 (12)
Pu 94 **c** 3.285 (12)						
Tb 65 **h** 3.525 (6)	Dy 66 **h** 3.503 (6)	Ho 67 **h** 3.486 (6)	Er 68 **h** 3.468 (6)	Tm 64 **h** 3.447 (6)	Yb 70 **c** 3.880 (12)	Lu 17 **h** 3.453 (6)

2-4. உலோகப் பிணைப்பு பற்றிய எலெக்ட்ரான் கொள்கை

உலோகப் படிகங்களிலுள்ள அணுக்களின் வடிவியல் அமைப்பு மிக்க அடக்கமான ஒன்றெனவும், ஓர் அலகு அமைப்பிலிருக்கும் (unit structure) அணுக்கள் ஒன்றோடொன்று தொடர்பு நிலையில் உள்ளனவென்றும் கண்டோம். ஓர் அணுவைச் சுற்றி 8-அல்லது 12 அணுக்கள் தொடர்பு நிலையில் இருக்கலாம். இந்த அணுக்களை இறுகப் பிணைத்திருக்கச் செய்யும் விசையே ''உலோகப் பிணைப்பு'' எனப்படும்.

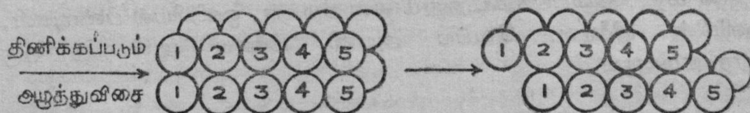
உலோகப் படிகங்களிலுள்ள ஓர் உலோக எண்ணின் ''ஈதல் எண்'' (Co-ordination number) எட்டாகவோ அல்லது பன்னிரண்டாகவோ இருக்கும். இது உலோகங்களிலுள்ள இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையைவிட அதிகம். உலோகப் படிகங்கள் உறுதியாக இருப்பதனால், அப்படிகங்களில் அணுக்களிடையே வலுவற்ற வாண்டர்-வால் கவர்ச்சி விசையைவிட உறுதியான விசை உள்ளதென அறிகிறோம். சக பிணைப்பிற்கு வேண்டிய எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை, உலோக அணுக்களிலுள்ள இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்களைவிட அதிகமாகும்; எனவே உலோக அணுக்களிடையே சக பிணைப்பு இருக்கமுடியாது. உலோகங்கள் மின் கடத்திகளானாலும், இம்மின் கடத்துதிறன் எப்பொருளின் இடமாற்றத்தாலும் ஏற்பட்டதல்ல. எனவே உலோக அணுக்களிடையே உள்ள உலோகப் பிணைப்பு தனித்தன்மை வாய்ந்ததாக இருக்க வேண்டும்.

கார, காரமண் உலோகங்கள் நீர்ம அம்மோனியாவில் கரைகின்றன எனக் கண்டோம். இதற்கு வெகு எளிதில் (இணைதிறன்) எலெக்ட்ரான்களை இழக்கும் இவற்றின் தன்மையே காரணமாகும். மேலும் உலோகங்களில் தனி எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளன எனத் தெரிகிறது. வேகமாக ஓடும் எலெக்ட்ரான்களால்தான் உட்கவர் ஒளியாற்றலைக் கதிர்வீசலால் வெளியிட முடியும். ட்ரூடே (Drude) என்பவர் உலோகங்களில் கட்டுப்பாடற்ற நிலையிலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் அணுக்களிடையே உள்ள பரந்த வெளியில் சுற்றி வருகின்றன, வாயுக்களின் இயக்கப் பண்புக் கொள்கையின்படி (kinetic theory of gases) மூலக்கூறுகள் அங்குமிங்கும் ஓடுவதுபோல இவை ஓடுகின்றன என்ற கருத்தை வெளியிட்டார். இக் கருத்தை அடிப்படையாகக் கொண்டு லாரன்ஸ் என்பவர், "உலோக அணுக்கள், தங்களுடைய எலெக்ட்ரான்களை இழப்பதால் கோள வடிவமான உலோக நேர்மின் அயனிகளாக மாறுகின்றன; இவ்வயனிகள் படிகங்களில் இறுக்கமாகப் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. வெளியிடப்பட்ட இணைதிற எலெக்ட்ரான்கள் ஒரு எலெக்ட்ரான்

மண்டலத்தை ஏற்படுத்துகின்றன; உலோக நேர்மின் அயனிகள் இந்த எலெக்ட்ரான் மண்டலத்தில் மூழ்கிக் கிடக்கின்றன" என விவரிக்கிறார்.

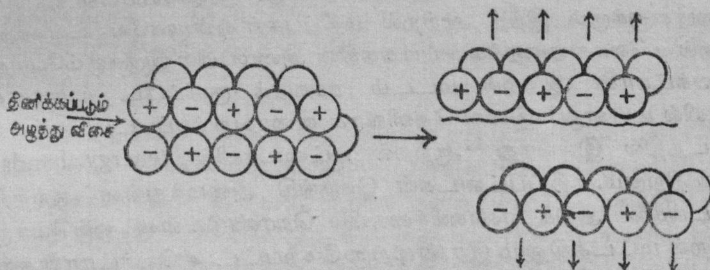
உலோக பிணைப்பு என்பது இயக்கமுறு (mobile) எலெக்ட்ரான் களாலானது. படிக அமைப்பு முழுவதும் தன்னிச்சையாக இயங்கும் இந்த எலெக்ட்ரான்கள் படிகங்களுக்கு நிலைத்தன்மை யும், மின் வெப்பக்கடத்தல் தன்மையும், பளபளப்பு போன்ற உலோகத்தன்மையும் அளிக்கின்றன.

உலோகங்களின் தகடாக்கத்தக்க தன்மை, கம்பியாக நீட்டப் படும் தன்மை, உடையாமல் வளையும் (அல்லது உருத்திரிவு அடையும்) தன்மை ஆகிய இயந்திரவியல் பண்புகளையும் உலோகப் படிக அமைப்பைக்கொண்டு விளக்கலாம்:



படம் 15. உலோகங்களில் படிகத் தளங்கள் நழுவுதல்

படிக அமைப்பின் மீது திணிக்கப்படும் அழுத்த விசையினால் (imposed stress) படிகங்களின் தளங்கள் நழுவுகின்றன [படம் 15]. அணுக்களின் ஒருதளம் மற்றொன்றின்மீது நழுவுகிறது; இயக்கமுறு எலெக்ட்ரான்கள் இவ்விரு தளங்களுக்கும் இடையே மீண்டும் பிணைப்பை ஏற்படுத்துகின்றன. ஆனால் அலோகங்களில் இவ்வகை பிணைப்பு உண்டாக்குவது இயலாது; ஒத்த மின்னேற் றங்களுக்கிடையே உள்ள விலக்கு விசையானது படிகக் கூட்டமைப்பைத் தகர்க்கிறது [படம். 16].



படம் 16. அலோகங்களில் படிகக் கூட்டமைப்பு தகர்க்கப்படுதல்

2-5. ப்ரில்லாயின் மண்டலங்கள்

குவான்ட்டம் கொள்கையை அடிப்படையாகக் கொண்டு ப்ரில்லாயின் (Brillouin) என்பவர் உலோக அணுக்களிடையேயுள்ள பிணைப்பை விளக்கினார்: உலோகங்களிலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் கட்டுப்பாடின்றி சுயேச்சையாகத் திரிந்தபோதிலும் அவை எல்லா அணுக்களின் பிடிப்பிலும் உள்ளன. இந்த எலெக்ட்ரான்கள் பல வெவ்வேறு ஆற்றல் நிலைகளிலுள்ளன. ஒவ்வொரு ஆற்றல் நிலையிலும் இரண்டு எலெக்ட்ரான்களே இருக்க முடியும். இத்தகைய ஆற்றல் நிலைகளுக்கு 'ப்ரில்லாயின்' மண்டலங்கள் (Brillouin zones) என்று பெயர். ஒரு ப்ரில்லாயின் மண்டலத்திலிருந்து மற்றொரு ப்ரில்லாயின் மண்டலத்திற்கு எலெக்ட்ரான் இடமாற்றம் நிகழ்வதுண்டு; இதற்கு மிகக் குறைந்த அளவு ஆற்றலே போதுமானது. மிகக் குறைந்த ஆற்றலால் இடமாற்றம் நிகழ்வதால்தான் இந்த எலெக்ட்ரான்கள் அலையும் இயல்புடையன. இதுவே உலோகங்களின் மின், வெப்பக் கடத்தும் தன்மைகள், ஒளியியல் பண்புகள், ஒளிமின் விளைவு, வெப்ப அயனி விளைவு ஆகியவற்றிற்கு காரணமாகும்.

2-6. பட்டைக் கொள்கை (Band theory)

உலோக, அலோக உள்ளமைப்புகளுக்கிடையேயுள்ள அடிப்படையான வேறுபாட்டை விளக்கும் பொருட்டு வில்ஸன், ப்ரில்லாயின் போன்ற பலர் 'தனி-எலெக்ட்ரான்' குவான்ட்டம் கொள்கையை விரிவு படுத்தி விளக்கியுள்ளனர். தற்காலக் கொள்கையான இது 'பட்டைக் கொள்கை' என அழைக்கப் படுகிறது. இதனைக் கொண்டு அரிதில் கடத்திகளின் பண்புகளையும், குறை கடத்திகளின் பண்புகளையும் விளக்கலாம்.

தனிப்பட்ட நிலையிலுள்ள (isolated) அணுவில் உட்கருவைச் சுற்றி வெளி எலெக்ட்ரான்கள் குறிப்பிட்ட ஷெல்லிற்கும் (1s, 2s, 2p...) குறிப்பிட்ட ஆற்றல் உண்டு. தனியேயுள்ள எல்லா அணுக்களுக்கும் இந்த ஆற்றல் மதிப்புகள் ஒன்றாகவே உள்ளன. ஆனால் உலோக அணுக்கள் படிகத்தின் அமைப்பில் இருக்கும்போது எலெக்ட்ரான் ஆற்றல் மட்டம் சரிவரக் குறிப்பிட முடியாத நிலையில் உள்ளது; இவை தெளிவாக வரையறுக்கப்பட்ட ஆற்றல் மட்டத்தில் இல்லாது 'ஆற்றல் பட்டைகளில்' (energy bands) பரவி நிற்கும். இப்பட்டைகள் நெருங்கி அமைந்துள்ள ஆற்றல் மட்டங்களை அதிக எண்ணிக்கையில் கொண்டுள்ளன. ஒவ்வொரு ஆற்றல் மட்டத்திலும் இரண்டிற்கு மேற்பட்ட எலெக்ட்ரான்கள் இருக்க இயலாது. (பௌலியின் ஒதுக்கல் விதி). ஓர் ஆற்றல் பட்டைக்கும் அடுத்துள்ள ஆற்றல் பட்டைக்கும் இடையே பூஜ்ய

ஆற்றலுள்ள நிலையுள்ளது. தனிப்பட்ட அணுவிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களின் குவாண்ட்டம் நிலையானது (quantum state) உலோகப் படிகத்தில் அனுமதிக்கப்பட்ட எலெக்ட்ரான் நிலைகளாலான பட்டையால் (band of permitted electronic states) பதிலீடு செய்யப் பட்டுள்ளது.

ஓர் உலோகத்தில் உள்ளேயிருக்கும் எலெக்ட்ரான்கள் தனிப்பட்ட அணுவைச் சேர்ந்தவை எனவும், புறத்தேயுள்ள எலெக்ட்ரான்களை படிக அமைப்பிலுள்ளஎல்லா அணுக்களும் கூட்டாகக் கொண்டுள்ளன எனவும் கூறலாம். உலோகப் படிகத்தில் கீழ்-ஆற்றல் பட்டைகளிலேயே பெரும்பாலான எலெக்ட்ரான்கள் நிரம்பியுள்ளன. இவை அணுவினுள்ளே ஆழத்தில் அமைந்திருப்பதால் அண்டையிலுள்ள அணுக்கலால் பாதிக்கப்படுவதில்லை. எனவே இவற்றின் ஆற்றல் மட்டங்கள் மாறுவதில்லை. அதிக ஆற்றலுள்ள மேல் பட்டையில் குறைந்த அளவு சுயேச்சை எலெக்ட்ரான்களே இருக்கும். ‘கடத்தும் பட்டை’ (conduction band) என அழைக்கப்படும் இப்பட்டை அறைகுறையாக எலெக்ட்ரான்களால் நிரப்பப் பட்டிருக்கும்; சில ஆர்பிட்டல்கள் நிரப்பப்படாமலேயே இருக்கும். மின் உந்து விசையை (E.M.F.) உலோகத்தின் நுனியில் செலுத்தினால் மேல் ஆற்றல் பட்டையிலுள்ள குறைந்த எண்ணிக்கையுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் அப்பட்டையிலேயுள்ள மேல் மட்டத்திற்கு எடுத்துச் செல்லப்படுகின்றன. இந்நிலையில் இந்த எலெக்ட்ரான்கள் ஓர் அணுவிலிருந்து மற்ற அணுவிற்கு எளிதாகச் செல்லும் தடையற்ற இயக்கத்தைப் பெறுகின்றன; இவ்வாறு உலோகங்களில் மின்கடத்தல் நிகழ்வது சாத்திய மாகிறது.

கார்பன் (வைரம்), சிலிக்கன், பாஸ்ஃபரஸ், சல்ஃபர் ஆகிய அலோகத் திண்மங்கள் அரிதில் கடத்திகளாக (insulators) உள்ளன; அதாவது அவற்றால் மின்னோட்டத்தைக் கடத்த முடியாது. இவற்றின் அணுக்களிலுள்ள எலெக்ட்ரான் ஆற்றல் பட்டைகள் முழுவதுமாக நிரப்பப்பட்டிருப்பதால் மேல்பட்டையிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களும் அதனுள்ளேயே வேறு ஆற்றல் மட்டத்திற்கு நகர முடியாது.

தூய நிலையில் அரிதில் கடத்திகளாக இருக்கும் சில அலோகத் திண்மங்கள் மிகச் சிறிய அளவில் மாசுகள் சேரும்போது கடத்தி களாகச் செயல்படுகின்றன. இவை குறை (மின்) கடத்திகள் (semi-conductors) எனப்படும்; தற்பொழுது டிரான்சிஸ்டர்களில் இவை களைப் பெரிதும் பயன்படுத்துகிறார்கள். அரிதில் கடத்தியில் மிகச்

சிறிய அளவில் வேறொரு தனிமம் சேர்வதால் குறை (மின்) கடத்தி கிடைக்கப்பெறுகிறது. இதற்குச் சிறந்த எடுத்துக்காட்டு ஜெர்மேனியம் ஆகும். ஜெர்மேனியம் தூய நிலையில் ஓர் அரிதில் கடத்தி; இது வைரத்தைப் போன்ற உள்ளமைப்பு உடையது (அதாவது, படிக அமைப்பிலுள்ள ஒவ்வொரு அணுவும் தனக்கு அண்டையிலுள்ள நான்கு அணுக்களுடன் சகபிணைப்பால் இணைந்துள்ளது). ஜெர்மேனியத்துடன் மிகச்சிறிய அளவு ஆர்சனிக்கைச் சேர்த்து உருக்கி, பிறகு குளிர வைத்துப்படிகமாக்கினால், ஜெர்மேனியத்தின் படிகக் கூட்டமைப்புடன் சில ஆர்சனிக் அணுக்களும் கூடிப் பங்கு பெறுகின்றன. ஆர்சனிக் அணுவின் இணைதிறன் ஷெல்லிலுள்ள ஐந்து எலெக்ட்ரான்களில் நான்கு, சூழ்ந்து நிற்கும் ஜெர்மேனியம் அணுக்களுடன் சகபிணைப்புகளை உண்டாக்குவதால் இருவகை அணுக்களும் படிகத்தினுள் இணைந்துள்ளன; ஆர்சனிக்கின் ஐந்தாவது எலெக்ட்ரான் காலியாகவுள்ள உயர்ந்த ஆற்றல் மட்டத்திற்கு ('மாசுமட்டம்' impurity level என்று பெயர்)ச் சென்று சற்றுச் சுதந்திரமாக நகரும்; மின் கடத்துவதில் இது பங்கேற்கிறது. இதனால் ஜெர்மேனியம் ஒரு குறை கடத்தியாக மாறுகிறது. எதிர்மின் துகளான எலெக்ட்ரானால் மின்னோட்டம் நிகழ்வதால் இம் மின் கடத்தியை ''n-வகை மாசுடைய'' குறை கடத்தி-(n-type impurity semi-conductor) என்பர். n என்பது எதிர்மின் (negative) சுமையைக் குறிக்கிறது.

ஆர்சனிக்கிற்குப் பதிலாக ஜெர்மேனியத்துடன் காலியம் என்ற தனிமத்தைப் பயன்படுத்தினாலும் ஜெர்மேனியம் குறை கடத்தியாக மாறுகிறது. காலியத்தின் இணைதிறன் ஷெல்லில் மூன்று எலெக்ட்ரான்கள் இருக்கின்றன; ஆனால் காலியாக ஒரு ஆர்பிட்டல் உள்ளது. படிகத்தில், ஜெர்மேனியம் அணுவும் காலியம் அணுவும் கூடும்போது ஜெர்மேனியத்தின் மூன்று எலெக்ட்ரான்கள் காலியத்துடன் சகபிணைப்புக்களை உண்டாக்குகின்றன; நான்காவது எலெக்ட்ரான் காலியாகவுள்ள காலியத்தின் ஆர்பிட்டலுக்கு நகருகிறது; இதனால் நேர் மின்னேற்றமுடைய ஜெர்மேனியம் அயனி தோன்றுகிறது. இந்த எலெக்ட்ரான் குறையைத் தீர்க்க வேறோர் இடத்திலிருந்து எலெக்ட்ரான் ஜெர்மேனியம் அயனிக்குத் தாவுகிறது. இவ்வாறாக, எலெக்ட்ரான்களின் இயக்கம் தொடர்ந்து நடைபெறுகிறது. இவ்வியக்கம் நேர்மின் ((positive) அயனி வழியே நிகழ்வதால், குறை கடத்தியை ''p-வகை மாசு''டைய (p-type impurity) குறை அடர்த்தி என அழைப்பர்.

அரிதில் கடத்தியை மாசுகள் ஏதும் சேர்க்காமலேயே குறை கடத்தியாக மாற்றமுடியும். மிக அதிக அளவு ஆற்றலை வழங்கி

அரிதில் கடத்தியின் மேல்மட்டத்திலுள்ள ஆற்றல் பட்டையிலிருந்து ஒன்று அதற்கு மேற்பட்ட எலெக்ட்ரான்களை வெளியேற்றலாம். அப்பொழுது பட்டையில் ஒரு ஆற்றல் மட்டம் காலியாக விடப்படுகிறது. வெளியேற்றப்பட்ட எலெக்ட்ரான் அல்லது எலெக்ட்ரான்கள் உயர்ந்தநிலை ஆற்றல் பட்டையிலுள்ள காலியிடங்களுக்கு உயர்த்தப் படுகின்றன. எனவே எலெக்ட்ரான்களின் சுயேச்சையான இயக்கம் துவக்கப் படுகிறது; வெளி ஆற்றல் தொடர்ந்து அளிக்கப்படும் வரையில் இவ்வியக்கம் தொடர்ந்து நிகழும். புலப்படும் ஒளி (visible light) அல்லது புற ஊதாக் கதிர்களிலுள்ள ஃபோட்டோன்கள் (photons) ஜெர்மேனியம், செலினியம் போன்ற உலோகங்களில் மேற்கூறிய மாற்றத்தை உண்டாக்குவதற்குப் போதுமான ஆற்றலை வழங்குகின்றன. இத்தகைய குறை கடத்திகள், 'ஒளி மின் கடத்திகள் (photo conductors) என அழைக்கப் படுகின்றன.

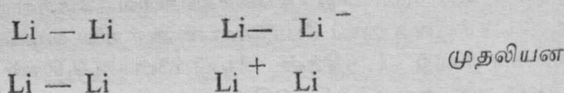
2-7. உலோகநிலை பற்றிய பாலிங் கொள்கை

உலோகக் கூட்டமைப்பிலுள்ள ஒவ்வொரு அணுவிலும் அண்டை அணுக்களின் (neighbours) எண்ணிக்கை (ஈதல் எண்) அதிலுள்ள இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையைவிட மிக அதிகமாக உள்ளது; எனவே அணுக்களிடையே உள்ளடங்கிய (localised) சகபிணைப்புகள் உண்டாக்க முடியாது. பாலிங் (L. pauling) என்பவரின் விளக்கத்தின்படி, உலோகப் பிணைப்பு என்பது இயல்பான சகபிணைப்புகளாலான உடனிசைவு அமைப்பு (resonating system) ஆகும். அணுக்களின் எல்லாவித இணைப்புக்களுக்குமிடையே உடனிசைவு நிகழலாம்; ஆனால் அடுத்தடுத்துள்ள அணுக்களுக்கிடையேயுள்ள பிணைப்புகளே இதில் முக்கிய பங்கு பெறுகின்றன. லித்தியத்தை எடுத்துக்காட்டாகக் கொண்டு இந்நிலையை விளக்கலாம்: லித்தியம் வாயுநிலையில் சில ஈரணு மூலக்கூறுகளை உண்டாக்குகிறது; இம் மூலக்கூறுகளில் ஒரு சகபிணைப்பினால் இரண்டு அணுக்கள் இறுகப் பிணைக்கப் பட்டுள்ளன. லித்தியம் உலோகம் பொருள்மைய கனசதுர அமைப்புடைய படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. ஒவ்வொரு லித்தியம் அணுவும் தன்னைச் சுற்றி எட்டு அண்டை-அணுக்களையும் ஓர் இணைதிறன் எலெக்ட்ரானையும் கொண்டுள்ளது. இணைதிறன் எலெக்ட்ரானானது ஒவ்வொரு இணை (ஜோடி) அணுக்களிடையேயும் எலெக்ட்ரான்-இணை பிணைப்பை உண்டாக்குகிறது. இந்த பிணைப்புகள் வேறுபட்ட நிலைகளுக்கிடையே (முக்கியமாக அணுவிற்கும் அதன் அண்டை-அணுக்களிடையேயுள்ள எட்டு இடங்களில்) உடனிசைவு புரிகின்றன எனக் கருதலாம். ஒவ்வொரு அணுவும் தனது இணைதிறன் எலெக்ட்ரானை இழக்காமல் நடுநிலை

யாக இருக்க வேண்டுமானல், பென்ஸீன் மூலக்கூறில் நிகழ்வது போன்று, ஒரே காலத்தில் நிகழும் பிணைப்பு-உடனிசைவு (synchronized bond resonance) மூலம் நிலைப்பாடு (stabilization) ஏற்பட வேண்டும்; ஆனல் இது குறைவாக இருக்கும்:



வேறுபட்ட நேரத்தில் நிகழும் (unsynchronized) உடனிசைவிலிருந்து அதிகமான நிலைப்பாடு உண்டாகும்:



வேறுபட்ட நேரத்தில் உடனிசைவு நிகழ்வதற்கு, மிகைப்படியான (extra) பிணைப்பை ஏற்கும் அணுவின் மீது கூடுதலான (additional) ஆர்பிட்டலைப் பயன்படுத்த வேண்டியுள்ளது. இந்தக் கூடுதலான ஆர்பிட்டலே "உலோக ஆர்பிட்டல்" எனக் கருதப்படுகிறது. பாலிங்கின் கருத்துப்படி, எல்லா உலோகங்களிலும் சுமார் முக்கால் பங்கு (ஓர் அணுவிற்கு 0.72) உலோக ஆர்பிட்டலைக் கொண்டுள்ளன.

பாலிங்கின் கொள்கை உலோகங்களின் சில இயல்பியல் (பௌதிகப்) பண்புகளுக்கும், படிக உள்ளமைப்புகளுக்கும் உள்ள தொடர்பினை நன்கு விளக்க உதவுகிறது. மேலும் உலோகப் படிகங்களின் கூட்டமைப்பு ஆற்றல்கள், பிணைப்புத் தூரங்கள் சார்ந்த இயல்புகள் ஆகியவற்றை விளக்கவும், உலோகவிடைச் சேர்மங்களின் வேதியியலை நன்கு புரிந்து கொள்ளவும் இக் கொள்கை பெரிதும் பயன்படுகிறது.

3. உலோகக் கலவைகள்
(Alloys)

3-1. முன்னுரை

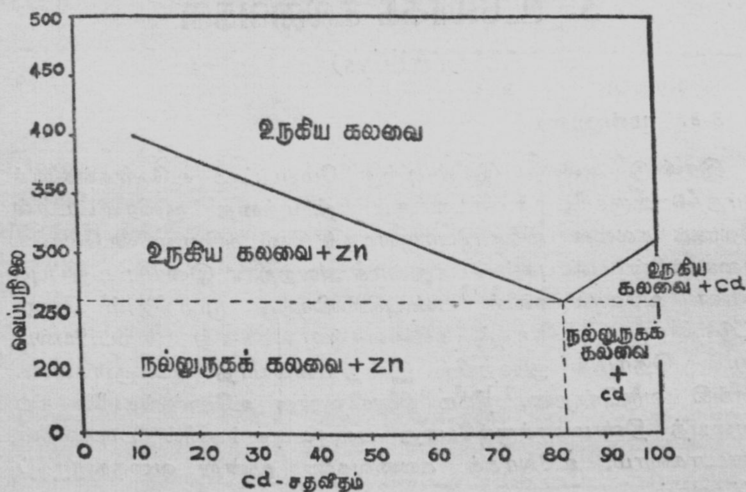
இரண்டு அல்லது இரண்டிற்கு மேற்பட்ட உலோகங்களைச் சேர்த்து உருக்கி, உண்டாக்கும் நீர்மத்தை குளிரவிட்டால் உலோகக் கலவை விளை பொருளாகக் கிடைக்கிறது. உலோகக் கலவைகளின் பண்புகள் பொதுவாக அவற்றின் இயைபு உறுப்புக் களான உலோகங்களின் பண்புகளிலிருந்து முற்றிலும் வேறு பட்டுள்ளன. உலோகக் கலவைகள் தங்களது சிறப்பியல்பு களால் தொழில் துறையில் இன்றியமையாத பொருள்களாக விளங்கி வருகின்றன. நீர்ம நிலையிலுள்ள உலோகங்களின் கல வையைத் திண்மமாக்கும்போது பல வடிவங்களில் படிகங்கள் உண்டாகலாம். உலோகக் கலவைகளை மூன்று வகைகளாகப் பிரிக்கலாம்.

(1) சில உலோகக் கலவைகளிலுள்ள கூறுகள் தனித்தனியே படிகங்களாகும்; அதாவது இவற்றில் உலோகவிடைச் சேர்மங் களோ திண்மக் கரைசல்களோ உண்டாவதில்லை. இவ்வகையில் நிலையான அமைப்புடைய "நல்லுருக் கலவை" (eutectic mixture) உண்டாகிறது. *(2)* ஓரினமான படிகங்களைக் கொண்ட திண்மக் கரைசலை (solid solution) உண்டாக்கும் உலோகக் கலவைகள், *(3)* உலோகவிடைச் சேர்மங்கள் (intermetallic compounds) உண்டாக்கும் உலோகக் கலவைகள்.

தொழில்துறைகளில் பயன்படும் உலோகக் கலவைகள் தேவைப்படும் சிறப்பியல்புகளுக்கேற்ப ஒன்றிற்கு மேற்பட்ட வகைகளைக் கொண்டுள்ளன.

3-2. நல்லுருகக் கலவை உண்டாகும் உலோகக் கலவைகள்

உருகிய உலோகக் கலவையிலிருந்து திண்மக் கரைசல்களையோ உலோகவிடைச் சேர்மங்களையோ உண்டாக்காமல், உலோகங்கள் தனித்தனியே படிகமாகும் இருதனிம (binary) அமைப்பிற்கு ஸிங்க்-காட்மியம் சிறந்த எடுத்துக்காட்டாக விளங்குகிறது. இவ்வகை உலோகக் கலவையில் தூய நிலையிலுள்ள உலோகக் கூறுகளின் (உலோகங்களின்) தனிப்பட்ட உறைநிலைகளை விடக் குறைவாகவே உள்ளன. zn—cd அமைப்பின் அடர்வு-வெப்பநிலை விளக்கப்படம் தரப்பட்டுள்ளது (படம் 17). படத்தில் வெப்ப



படம் 17.

Zn+Cd உலோகக் கலவையின் அடர்வு-வெப்பநிலை (வரைபடம்)

நிலைகள் செங்குத்து அச்சிலும், Zn, Cd ஆகியவற்றின் சதவிகித அமைப்புகள் கிடக்கை அச்சிலும் காட்டப்பட்டுள்ளன. 264°-ல் உறைநிலை வளைவுக்கோடு குறைவெல்லையை (minimum) அடைகிறது; அப்பொழுது உலோகக் கலவையில் 17.9% ஸிங்க்கும், 82.1% காட்மியமும் உள்ளன. ஸிங்க்கின் உருகுநிலை 419.4°C, காட்மியத்தின் உருகுநிலை 320.9°C; எனவே மேற்கூறிய குறைவெல்லைப் புள்ளி இவ்வுலோகங்களின் தனிப்பட்ட உருகு நிலைகளை விடக் குறைவாகவே உள்ளதென அறியலாம். இக்குறிப்பிட்ட சதவிகித அமைப்பையுடைய கலவை "நல்லுருகக் கலவை" எனப்படும்; குளிர்வித்தலைக் குறிக்கும் வளைவுக் கோட்டிலுள்ள குறைவெல்லைப் புள்ளி, "நல்லுருக நிலை (eutectic point) என அழைக்கப்படுகிறது. படிக உள்ளமைப்பு அல்லது உலோகப் பிணைப்பு

பற்றிய செய்திகளை அறியமுடிவதில்லை யாதலால் இவ்வளவுக் கோட்டினைப் பற்றி மேலும் ஆராய்வது பயனுடையதல்ல. எனினும் தனிப்பட்ட உலோகப் படிகங்களைக் கொண்ட இவ்வகை உலோகக் கலவையின் உருகுநிலை நேரடியாக அதன் சதவீத இயைபைப் பொருத்தது.

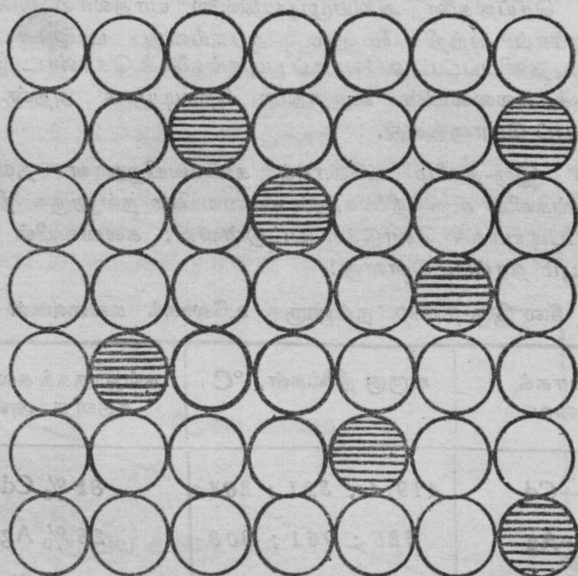
சில இரு-தனிம உலோகக் கலவையிலுள்ள தனிப்பட்ட உலோகங்களின் உருகுநிலைகளும் கலவையின் நல்லுருக நிலைகளும் வரிசைப்படியாகக் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன; கலவையின் சதவீத அமைப்பும் தரப்பட்டுள்ளது:

சில இரு-தனிம நல்லுருக உலோகக் கலவைகள்

உலோகக் கலவை	உருகு நிலைகள், °C	நல்லுருகக் கலவையின் சதவீத அமைப்பு
Zn—Cd	419.4 ; 321 ; 264	82 % Cd
Pb—Ag	326 ; 961 ; 303	26 % Ag
Pb—Sb	326 ; 631 ; 245	13 % Sb
Zn—Al	420 ; 660 ; 380	11 % Al
Cu—Ag	1083 ; 961; 778	60 % Ag
Sn—Bi	232 ; 271 ; 133	40 % Bi

3-3. திண்மக் கரைசல் உண்டாகும் உலோகக் கலவைகள்

நீர்மநிலை, திண்மநிலை ஆகிய இரண்டிலுமே ஒன்றுடொன்று எல்லா விகிதத்திலும் கலக்கக்கூடிய இரண்டு உலோகங்களைக் கொண்ட உருகிய கரைசலைத் திண்மமாகவிட்டால் உண்டாகும் படிகங்களில் இரண்டு உலோகங்களும் தொடர்ந்து மாறுபடும் விகிதங்களில் கலந்திருக்கும்; அதாவது, 100% ஒரு கூறு உள்ள அமைப்பிலிருந்து 100% மற்றொரு கூறு உள்ள அமைப்பு வரை கொண்டுள்ள திண்மக் கரைசல்கள் உண்டாகின்றன. புறவெளிக் கூட்டமைப்பிலுள்ள ஓர் உலோகத்தின் அணுக்கள் மற்றொரு உலோகத்தின் அணுக்களால் அங்கொன்று இங்கொன்றாக (at randam) இடப்பெயர்ச்சி அடைகின்றன என்பதை திண்மக் கரைசல்களின் X—கதிர் ஆய்வு புலப்படுத்துகிறது [படம். 18]. இவ்விரு உலோகங்களும் ஒரேவிதக் கூட்டமைப்பு உடையனவாகவும் அவற்றின் அணுக்கள் அளவில் அதிகமாக வேறு



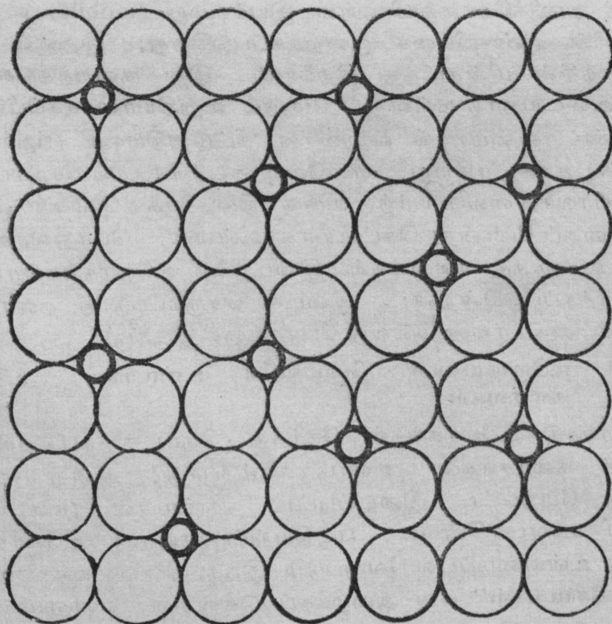
படம் 18. பிரதியீட்டுத் திண்மக் கரைசல்கள்

படாதனவாகவும் இருத்தல் வேண்டும். இவற்றின் அணு ஆரங்களுக்கிடையே 10%க்கு மேல் வேறுபாடு இல்லாதபோது இரண்டு உலோகங்களும் கரைந்து திண்மக் கரைசல்களைத் தருகின்றன; இவையிரண்டும் ஒரே எண்ணிக்கையுள்ள இணை திறன் எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்டிருந்தால் அநேகமாக எல்லா விகிதத்திலும் ஒன்ருேடொன்று கலக்கும். ஓர் அணு மற்ருெரு அணுவைவிடப் பெரிதாக இருக்குமாஞல் அது உலோகக் கூட்டமைப்பில் நுழைவதால் நிலைத்திரிபு (strain) ஏற்படும்; பெரிய அணுக்களில் ஒரு சிலவே படிகத்தினுள் இடம்பெற முடியும்.

திண்மக் கரைசல்களில் இரு வகைகள் உள்ளன: (i) பிரதியீட்டுத் திண்மக் கரைசல்கள். (ii) இடைச செருகல் திண்மக் கரைசல்கள். முதல்வகை உலோகக் கலவைகளில் ஒத்த (அல்லது ஏறத்தாழ ஒத்த) அணு ஆரங்களையுடைய இரண்டு உலோகங்கள் உள்ளன. இத்திண்மங்களின் உள்ளமைப்புகள் ஒன்றின் அணுக்களை அங்கொன்றும் இங்கொன்றுமாக மற்ருென்றின் அணுக்களால் பதிலீடு செய்ய முடியும் என்பதைக் காட்டுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, கனசதுர நெருங்கி-அடக்கிய அமைப்புடைய காப்பர் படிகங்களில் நிக்கல் அணுக்களை (ஆரம் 1.243 Å) காப்பர் அணுக்களின் (ஆரம் 1.275 Å) இடங்களில் எந்த விகிதத்திலும்

இடம்பெறச் செய்யலாம். நிக்கல் அணு, காப்பர் அணுவைவிட ஓரளவு சிறிதாக இருப்பதால் கூட்டமைப்பு பரிமாணங்களில் சிறிது மாற்றம் நிகழலாம், ஆனால் கட்டுமான (packing) முறையில் மாற்றம் ஏற்படுவதில்லை.

படிகக் கூட்டமைப்பில் உலோக அணுக்களிடையேயுள்ள சிறு இடைவெளிகளில் கார்பன், போரான், நைட்ரஜன் போன்ற அலோகத் தனிமங்களின் சிறு அணுக்கள் இடம் பெற்றிருக்கும் உலோகக் கலவைகள் இடைச் செருகல் திண்மக் கரைசல்கள் எனப்படும். இவ்வகை கூட்டமைப்பு படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது.



படம் 19. இடைச் செருகல் திண்மக் கரைசல்கள்

நெருங்கி-அடக்கிய படிகங்களில் இரண்டுவகைத் துளைகள் (holes) உள்ளன. துளைகளில் இடம் பெற்றுள்ள அணுக்களைச் சுற்றி நான்கு அண்டை-அணுக்கள் இருக்குமானால் நான்முக (tetrahedral)த் துளைகள் எனவும், ஆறு அண்டை-அணுக்கள் இருக்குமானால் எண்முக (octahedral)த் துளைகள் எனவும் அழைக்கப்படுகின்றன. நெருங்கி-அடக்கிய உலோக அணுக்களின் இடைவெளிகளில் செருகப்படும் அணுக்களின் அளவிற்கும் ஓர் உச்ச வரம்பு உண்டு. படிகக் கூட்டமைப்பிலுள்ள அணுக்களின் ஆரம் ஒன்று எனக் கொண்டால், நான்முகத் துளைகளில் செருகப்படும்

அணுக்களின் ஆரத்தின் உச்ச வரம்பு 0.41 ஆகவும், எண்முகத்துளை களில் நுழைக்கப்படும் அணுக்களின் ஆரம் 0.59 ஆகவும் உள்ளன. கொடுக்கப்பட்ட வகையில் எல்லாத் துளைகளும் நிரப்பப்பட்டிருக்க வேண்டும் என்பது கட்டாயத் தேவையன்று; இடைச் செருகப்பட்ட அணுக்கள் இல்லாமலே கூட்டமைப்பு (அணிக் கோவை) நிலையாகவுள்ளது; எனினும் இடைச்செருகப்பட்ட அணுக்கள் மூலமுதலான உலோகத்தின் பண்புகளை மாறச் செய்யும். அப்படி உண்டாக்கும் பண்புகள், நுழைக்கப்பட்ட தனிமங்களின் சிறு அணுக்கள் அண்டையிலுள்ள உலோக அணுக் களுடன் சகப்பிணைப்புகள் ஏற்படுத்தியிருப்பதைக் காட்டுகின்றன. எனவே அணிக்கோவையிலுள்ள இயக்சமுறு (mobile) எலெக்ட் ரான்களின் எண்ணிக்கை குறைக்கப்படுகிறது; இதனுல் தூய உலோகத்தின் மின்கடத்து திறனைவிட இது குறைந்த கடத்து திறன் உடையதாக உள்ளது. மேலும் உறுதியான சகப்பிணைப்பு கள் உண்டானமையால் வலுவான கட்டுறுதியான (rigid) உள் ளமைப்பு உண்டாகிறது. எனவே இடைச்செருகல் சேர்மங்களில் பெரும்பாலானவை உயர்ந்த உருகு நிலைகளைக் கொண்டுள்ளன; வைரத்தைப் போன்று கெட்டியாக உள்ளன. பொதுவாக இவ் வகை உலோகக் கலவைகள் இடைநிலை உலோகங்களாலேயே உண்டாக்கப்படுகின்றன; இடைச் செருகப்படும் தனிமங்கள் கார்பன், நைட்ரஜன் அல்லது போரானுகை இருக்கும்.

3-4. உலோகவிடைச் சேர்மங்களை உண்டாக்கும் உலோகக் கலவைகள்

இரண்டு உலோகங்கள் சேர்ந்து தொடர் வரிசையிலான திண்மக் கரைசல்களை உண்டாக்கும்போது, ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட இடைப்பட்ட நிலைமைகள் (intermediate phases) உண்டாகின்றன. பகுதியுறுப்புக்களான உலோகங்களி லிருந்து உள்ளமைப்பில் வேறுபடும் இந்த நிலைமைகள் "உலோக விடைச் சேர்மங்கள்" என அழைக்கப்படுகின்றன; எனினும் இவை ஓரளவு மாறுபடும் அமைப்பைக் கொண்டிருப்பதால் உண்மையான சேர்மங்களைப் போன்றவையல்ல. இவற்றிலுள்ள இரண்டு உலோ கங்களும் குறிப்பிட்ட விகிதங்களில் சேருகின்றனவென்றுலும் இவை போதுமான இணைதிறன் விதிகளைப் பின்பற்றுவதில்லை.

சேர்மங்களை உண்டாக்கும் திறனுக்கும் தனிம வரிசை அட்ட வணையில் உலோகங்களின் இருப்பிடத்திற்கும் இடையே சில தொடர்புகள் காணப்படுகின்றன. ஓர் உலோகம் அதே தொகுதி யிலுள்ள உலோகத்துடன் மிக அரிதாகவே சேருகிறது; அதே துணைத் தொகுதியிலுள்ள உலோகத்துடன் சேருவதேயில்லை. ஓர் உலோகம் ஒரு குறிப்பிட்ட துணைத் தொகுதியிலுள்ள எல்லா

உலோகங்களுடனும் சேரும் அல்லது எந்த உலோகத்துடனும் சேருவது கிடையாது. எனினும் இந்த இரண்டாவது விதிக்கு சில விலக்குகள் உள்ளன.

இரண்டு உலோகங்கள் சேர்ந்து உண்டாக்கும் இடைப்பட்ட நிலைமைகளுக்கு பித்தளையின் மூன்று வேறுபட்ட வகைகளும் சிறந்த எடுத்துக் காட்டுகளாகும். இவை காப்பரில் ஸிங்க்கின் திண்மக் கரைசலுக்கும், ஸிங்க்கில் காப்பரின் திண்மக் கரைசலுக்கும் இடைப்பட்ட அமைப்புடையவை. காப்பர், ஸிங்க் ஆகியவற்றின் குறிப்பிட்ட சமவீத விகிதங்களுக்கிடையே பித்தளையின் β. γ, ε என்னும் மூன்று வகை வேறுபட்ட வடிவங்கள் உள்ளன. β-வடிவம் பொருள்-மைய கனசதுர அமைப்புடையது; γ-வடிவம் அலகு கூட்டில் (unit cell) 52 அணுக்களையுடைய சிக்கலான கன சதுர அமைப்புடையது; ε-வடிவம் நெருங்கி-அடக்கிய அறு கோண அமைப்புடையது; இதன் பரிமாணங்கள் ஸிங்க்கின் அளவு களிலிருந்து குறிப்பிடத்தக்க அளவு வேறுபடுகின்றன. காப்பர், ஸிங்க் அல்லாத ஏனைய உலோக இணைகள் (pairs) இதே எலெக்ட் ரான் அணு விகிதத்தைக் கொண்டிருக்குமானல் பித்தளைப் போன்ற படிக உள்ளமைப்புகளைக் கொண்ட β, γ, ε, நிலைமைகளை உண்டாக்குகின்றன. எலெக்ட்ரான்: அணுவிகிதம் என்பது உலோகவிடை சேர்மத்திலுள்ள இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையை சேர்மத்திலுள்ள அணுக்களின் எண்ணிக்கை யால் வகுத்தால் ஒவ்வொரு குறிப்பிட்ட நிலைமைக்கும் கிடைக்கும் நிலையான விகிதமாகும். அவ்விகிதங்கள் ''ஹியூம் ரோதரி (Hume-Rothery) விகிதங்கள்'' என அழைக்கப்படுகின்றன. இவ்விகிதம் β-நிலைமைக்கு *3:2* (அல்லது *21:14*), γ-நிலைமைக்கு *21:13*. ε-நிலை மைக்கு 7:4 (அல்லது 21:12) என அமைந்துள்ளது சில உலோகக் கலவைகளின் β, γ, ε-உள்ளமைப்புக்களையுடைய நிலைமைகள் அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளன.

அட்டவணை உலோகக் கலவையில் தனி எலெக்ட்ரான்: அணு விகிதம்

எலெக்ட்ரான் அணு விகிதம் *3:2* உடைய அமைப்பு	எலெக்ட்ரான்: அணு விகிதம் *21:13* உடைய அமைப்பு	எலெக்ட்ரான் அணு விகிதம் 7:4 உடைய அமைப்பு
Cu Zn	Cu_5 Zn_8	Cu_3 Sn
Ag Cd	Cu_9 Al_4	Cu Zn_3
Au Zn	Fe_5 Zn_{21}	Ag Zn_3
Cu Be	Cu_{31} Sn_8	Ag_5 Al_3
Co Al	Ni_5 Zn_{21}	Au_3 Sn
Cu_3 Al	Na_{31} Pb_8	Ag Cd_3
Cu_5 Sn	Ag Cd_8	Cu Be_3

உலோகவிடைச் சேர்மங்களின் பண்புகள் அவற்றின் உள்ளமைப்பிற்கேற்ப மாறுபடுகின்றன. பொதுவாக, β வடிவம் வலுவானது, கம்பியாக நீட்டப்படும் தன்மையுள்ளது: γ, ϵ-வடிவங்கள் மிக்கக் கடினமாகவும் நொறுங்கும் இயல்புடையனவாகவும் இருத்தலால் பெரும்பாலும் பயனற்றவைகளாக உள்ளன. இவை மிகக் குறைந்த வெப்ப, மின்கடத்து திறன்களைக் கொண்டுள்ளன; கடத்து திறனுக்கு இவை காட்டும் தடையிலிருந்து இவ்விரு நிலைமைகளிலும் அணுக்களிடையேயுள்ள பிணைப்புகள் உண்மையான உலோகப் பிணைப்பாக இல்லாமல் ஓரளவிற்கு சகப்பிணைப்பாகவும் இருக்க வேண்டும் எனக் கருதப்படுகிறது.

தொடர்பற்ற திண்மக் கரைசல்களாகவுள்ள சில உலோகக் கலவைகளை உருகிய நிலையிலிருந்து விரைவாக குளிர்விக்கும்போது அமைப்பு மாற்றம் (rearrangement) ஏற்பட்டு உலோக விடைச் சேர்மங்கள் உண்டாகலாம். தாமிரம் (காப்பர்), தங்கம் (கோல்டு) ஆகியவை திண்மக் கரைசல்கள் உண்டாக்குவதை X-கதிர் பகுப்பாய்வு காட்டுகிறது ; ஆனல் இத்திண்மக் கரைசல்களில் இரண்டு உலோகங்களின் வாய்பாடு எடை (formula weight) விகிதங்கள் 1gfw தாமிரம்: 1gfw தங்கம் அல்லது 3gfw தாமிரம்: 1gfw தங்கம் என்று இருக்குமானல் மெல்ல ஆறவிடல் (annealing) மூலம் முறையே Cu Au Cu_3 Au என்னும் சேர்மங்களாக மாற்ற முடியும். சரியான அமைப்புடைய திண்மங்களை நன்கு சூடாக்கி ஆற விடுவதன் மூலமோ, இதே அமைப்புடைய உருகிய பொருளை மிக மெதுவாக ஆற விடுவதன் மூலமோ படிக கூட்டமைப்பில் குறிப்பிட்ட இடங்களில் தாமிர, தங்க அணுக்கள் இடம் பெறுவதைக் காணலாம். மேற்கூறிய செயற்பாடுகளினல் உண்டாகும் முகப்பு-மைய கூட்டமைப்பின் ஒவ்வொரு அலகு கூட்டிலும் மூலையில் தங்க அணுக்களும், முகப்பு மையங்களில் தாமிர அணுக்களும் அமைந்துள்ளன. இத்தகைய படிகங்களின் கூட்டமைப்பில் ஒரு தனிமத்திற்கான குறிப்பிட்ட இடங்களில் மற்றொரு தனிமத்தின் அணுக்கள் இடம் பெற்றிருக்கும்; இவை அரு நுட்பமான (மேம்பட்ட) அமைப்புகள் (super lattices or super structures) எனப்படும். அருநுட்பமான (சூப்பர்) அமைப்பில் அணுக்களின் அமைப்பு படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது. (படம் 20) திண்மக் கரைசலில் ஓர் உலோகத்தின் அணுக்கள் மற்றொரு உலோகக் கூட்டமைப்பில் ஒழுங்கற்ற நிலையில் இடம் பெற்றுள்ளன; ஆனல் சேர்மத்தில் ஒவ்வொரு வகை உலோக அணுக்களும் சீரான முறையில் ஒன்று விட்டு ஒன்ருக (மாறி மாறி) அமைந்துள்ளன. அருநுட்பமான அமைப்பு உண்டாகவேண்டுமானல் அது திண்மக் கரைசலை விடக்

தனிம வரிசை அட்டவணை

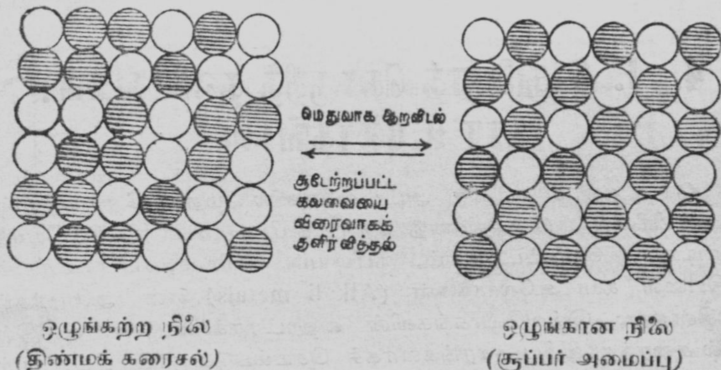
s-அடுக்குத் தனிமங்கள் (IA, IIA) · d-அடுக்குத் தனிமங்கள் (IIIB – IIB) · p-அடுக்குத் தனிமங்கள் (IIIA – VIIA) · அரிய வாயுக்கள் (O)

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	O
1 H $1s^1$																	2 He $1s^2$
3 Li $1s^2 2s^1$	4 Be $1s^2 2s^2$											5 B $1s^2 2s^2 2p^1$	6 C $1s^2 2s^2 2p^2$	7 N $1s^2 2s^2 2p^3$	8 O $1s^2 2s^2 2p^4$	9 F $1s^2 2s^2 2p^5$	10 Ne $1s^2 2p^2 2p^6$
11 Na $[Ne]3s^1$	12 Mg $[Ne]3s^2$											13 Al $(Ne)3s^2 3p^1$	14 Si $(Ne)3s^2 3p^2$	15 P $(Ne)3s^2 3p^3$	16 S $(Ne)3s^2 3p^4$	17 Cl $(Ne)3s^2 3p^5$	18 Ar $(Ne)3s^2 3p^6$
19 K $[Ar]4s^1$	20 Ca $[Ar]4s^2$	21 Sc $[Ar]3d^1 4s^2$	22 Ti $[Ar]3d^2 4s^2$	23 V $[Ar]3d^3 4s^2$	24 Cr $(Ar)3d^5 4s^1$	25 Mn $(Ar)3d^5 4s^2$	26 Fe $(Ar)3d^6 4s^2$	27 Co $(Ar)3d^7 4s^2$	28 Ni $(Ar)3d^8 4s^2$	29 Cu $(Ar)3d^{10} 4s^1$	30 Zn $(Ar)3d^{10} 4s^2$	31 Ga $(Ar)3d^{10} 4s^2 4p^1$	32 Ge $(Ar)3d^{10} 4s^2 4p^2$	33 As $(Ar)3d^{10} 4s^2 4p^3$	34 Se $(Ar)3d^{10} 4s^2 4p^4$	35 Br $(Ar)3d^{10} 4s^2 4p^5$	36 Kr $(Ar)3d^{10} 4s^2 4p^6$
37 Rb $(Kr)5s^1$	38 Sr $(Kr)5s^2$	39 Y $(Kr)4d^1 5s^2$	40 Zr $(Kr)4d^2 5s^2$	41 Nb $(Kr)4d^4 5s^1$	42 Mo $(Kr)4d^5 5s^1$	43 Tc $(Kr)4d^5 5s^2$	44 Ru $(Kr)4d^7 5s^1$	45 Rh $(Kr)4d^8 5s^1$	46 Pd $(Kr)4d^{10} 5s^0$	47 Ag $(Kr)4d^{10} 5s^1$	48 Cd $(Kr)4d^{10} 5s^2$	49 In $(Kr)4d^{10} 5s^2 5p^1$	50 Sn $(Kr)4d^{10} 5s^2 5p^2$	51 Sb $(Kr)4d^{10} 5s^2 5p^3$	52 Te $(Kr)4d^{10} 5s^2 5p^4$	53 I $(Kr)4d^{10} 5s^2 5p^5$	54 Xe $(Kr)4d^{10} 5s^2 5p^6$
55 Cs $(Xe)6s^1$	56 Ba $(Xe)6s^2$	57 * La $(Xe)5d^1 6s^2$	72 Hf $(Xe)4f^{14} 5d^2 6s^2$	73 Ta $(Xe)4f^{14} 5d^3 6s^2$	74 W $(Xe)4f^{14} 5d^4 6s^2$	75 Re $(Xe)4f^{14} 5d^5 6s^2$	76 Os $(Xe)4f^{14} 5d^6 6s^2$	77 Ir $(Xe)4f^{14} 5d^7 6s^2$	78 Pt $(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^0$	79 Au $(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	80 Hg $(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	81 Ti $(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	82 Pb $(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	83 Bi $(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	84 Po $(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	85 At $(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	86 Rn $(Xe)4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
87 Fr $(Rn)7s^1$	88 Ra $(Rn)7s^2$	89 * * Ac $(Rn)6d^1 7s^2$	104 Ku $(Rn)5f^{14} 6d^2 7s^2$	105 Ha $(Rn)5f^{14} 6d^2 7s^2$													

f-அடுக்குத் தனிமங்கள்

லாந்தனைடு தொடர் *	58 Ce $(Xe)4f^2 5d^0 6s^2$	59 Pr $(Xe)4f^3 5d^0 6s^2$	60 Nd $(Xe)4f^4 5d^0 6s^2$	61 Pm $(Xe)4f^5 5d^0 6s^2$	62 Sm $(Xe)4f^6 5d^0 6s^2$	63 Eu $(Xe)4f^7 5d^0 6s^2$	64 Gd $(Xe)4f^7 5d^1 6s^2$	65 Tb $(Xe)4f^9 5d^0 6s^2$	66 Dr $(Xe)4f^{10} 5d^0 6s^2$	67 Ho $(Xe)4f^{11} 5d^0 6s^2$	68 Er $(Xe)4f^{12} 5d^0 6s^2$	69 Tm $(Xe)4f^{13} 5d^0 6s^2$	70 Yb $(Xe)4f^{14} 5d^0 6s^2$	71 Lu $(Xe)4f^{14} 5d^1 6s^2$
ஆக்டினைடு தொடர் * *	90 Th $(Rn)5f^0 6d^2 7s^2$	91 Pa $(Rn)5f^2 6d^1 7s^2$	92 U $(Rn)5f^3 6d^1 7s^2$	93 Np $(Rn)5f^5 6d^0 7s^2$	94 Pu $(Rn)5f^6 6d^0 7s^2$	95 Am $(Rn)5f^7 6d^0 7s^2$	96 Cm $(Rn)5f^7 6d^1 7s^2$	97 Bk $(Rn)5f^7 6d^2 7s^2$	98 Cf $(Rn)5f^9 6d^1 7s^2$	99 Es $(Rn)5f^{11} 6d^0 7s^2$	100 Fm $(Rn)5f^{12} 6d^0 7s^2$	101 Md $(Rn)5f^{13} 6d^0 7s^2$	102 No $(Rn)5f^{14} 6d^0 7s^2$	103 Lr $(Rn)5f^{14} 6d^1 7s^2$

குறைந்த வெப்பநிலையில்தான் ஏற்பட முடியும். இவ்வமைப்பின் வெப்பநிலையை உயர்த்தினுல் வெப்பக் கிளர்ச்சி (thermal agitation) உண்டாகி அணுக்கள் ஒழுங்கான நிலையிலிருந்து ஒழுங்கற்ற நிலையை அடைகின்றன. அதாவது, ஒழுங்கான அமைப்பு முறை யானது ஒழுங்கற்ற நிலையைவிடக் குறைந்த நிலைப் பண்பு ஆற்றல் (potential energy) கொண்ட அமைப்பாகும்.



படம் 20. உலோகக் கலவையில் அணுக்களின் ஒழுங்கான, ஒழுங்கற்ற நிலைகள்

4. I. A துணைத் தொகுதித் தனிமங்கள்: கார உலோகங்கள்

4-1. தனிம வரிசை அட்டவணையில் முதல் தொகுதியின் A--உட்பிரிவில் (I A–துணைத் தொகுதியில்) உள்ள லித்தியம், சோடியம், பொட்டாசியம், ருபீடியம், சீஸியம், ஃபிரான்சியம் ஆகியவை கார உலோகங்கள் (Alkali metals) என அழைக்கப் படுகின்றன; இவ்வுலோகங்களின் ஹைட்ராக்ஸைடுகள் எளிதில் நீரில் கரைந்து வீரிய காரங்களாகச் செயல்படுவதால் இப்பெயர் பெற்றன.

கார உலோக அணுக்களின் வெளித்தடத்தில் (outermost orbit) ஒரே ஓர் எலெக்ட்ரான், (s–எலெக்ட்ரான்) மட்டுமே உள்ளது. இவைகளின் ஈற்றயல் (penultimate) ஷெல்லில் லித்தியத்தில் 2 எலெக்ட்ரான்களும், மற்றவற்றில் 8 எலெக்ட்ரான்களும் கொண்ட நிலையான மந்த வாயுக்களின் அமைப்பு காணப் படுகிறது:

தனிமம்	குறியீடு	அணு எண்	எலெக்ட்ரான்	அமைப்பு
லித்தியம்	Li	3	$1s^2.\ 2s^1$	$[He]\ 2s^1$
சோடியம்	Na	11	$2s^2.\ 2p^6.\ 3s^1$	$[Ne]\ 3s^1$
பொட்டாசியம்	K	19	$3s^2.\ 3p^6.\ 4s^1$	$[Ar]\ 4s^1$
ருபீடியம்	Rb	37	$4s^2.\ 4p^6.\ 5s^1$	$[Kr]\ 5s^1$
சீஸியம்	Cs	55	$5s^2.\ 5p^6.\ 6s^1$	$[Xe]\ 6s^1$
ஃபிரான்சியம்	Fr	87	$6s^2.\ 6p^6.\ 7s^1$	$[Rn]\ 7s^1$

தனிம அட்டவணையின் ஒவ்வொரு வரிசையின் துவக்கத்திலும் உள்ள இவ்வுலோக அணுக்களே அளவில் பெரியனவாகும். இவற்றிலுள்ள வெளித்தட எலெக்ட்ரான்கள் மற்ற தனிமங்களுடன் ஒப்பு நோக்க அணுக்கருவிலிருந்து தூரத்தில் உள்ளன; மேலும் ஈற்றயல் ஷெல்லில் நிலையான மந்த வாயுக்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புகள் உள்ளன. எனவே வெளி ஷெல்லில் உள்ள எலெக்ட்ரான் எளிதில் அகற்றப்பட்டு M^+ அயனிகள் உண்டாகின்றன:

மந்த வாக்கள்	கார உலோக அயனிகள்
2 He 2	3 Li^+ 2
10 Ne 2, 8	11 Na^+ 2,8
18 Ar 2, 8, 8	19 K^+ 2, 8, 8
36 Kr 2, 8, 18, 8	37 Rb^+ 2, 8, 18, 8
54 Xe 2, 8, 18, 18, 8	55 Cs^+ 2, 8, 18, 18, 8,

[குறியீட்டின் மேலுள்ள எண் அணு எண்ணாகும்; கீழுள்ளது எலெக்ட்ரான் அமைப்பாகும்.]

இவ்வுலோகங்களின் (வாயு நிலையில்) அயனியாக்கும் மின்னழுத்தங்கள் (ionization potentials) மிகக் குறைவாக உள்ளன. லித்தியத்திலிருந்து கீழ் நோக்கிச் செல்லச் செல்ல அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம் குறைந்து கொண்டே செல்லுகிறது. M^+ அயனிகள் மந்த வாயுக்களின் நிலையான எலெக்ட்ரான் அமைப்பைக் கொண்டுள்ளன. இவற்றின் முனைவு கொள்திறம் (palarisability) குறைவு. எனவே இவ்வுலோகங்கள் + 1 அயனிகளையே உண்டாக்குகின்றன.

இவ்வுலோகங்கள் வேறு ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளில் காணப்படாததன் காரணம் இவற்றின் இரண்டாவது அயனியாக்கும் மின்னழுத்தங்கள் உயர்வாக இருப்பதை நோக்கும்போது நன்கு விளங்கும்.

கார உலோகங்களின் அயனியாக்கும் மின்னழுத்தங்கள்:

	Li	Na	K	Rb	Cs
அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம் I (eV) $M \rightarrow M^{+} + e^{-}$	5.39	5.14	4.34	4.18	3.90
அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம் II (eV) $M^{+} \rightarrow M^{++} + e^{-}$	75.62	47.29	31.81	27.36	23.4

இத்தனிமங்கள் பெரும்பாலும் அயனிச்சேர்மங்களையே உண்டாக்கினாலும் சிறிதளவு சகபிணைப்புத் தன்மையும் சிலவற்றில் காணப்படுகிறது. வாயுநிலையில் இவை ஈரணு மூலக்கூறுகளாக இருப்பது (Na_2, Cs_2) சகபிணைப்பால் இணைந்திருப்பதற்கு எடுத்துக்காட்டாகும். இவ்வுலோக ஹைட்ரைடுகள் சகபிணைப்புடைய சேர்மங்களாகும். பல கொடுக்கிணைப்புச் சேர்மங்கள், மற்றும் கரிம உலோக (organo metallic)ச் சேர்மங்களில், கார்பன், நைட்ரஜன், ஆக்ஸிஜன் ஆகியவை கார உலோகங்களுடன் சகபிணைப்புகளால் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. $Na_2C_2H_5$, Na_2C_2 போன்ற ஹைட்ரோ கார்பன் பெறுதிகளும் இவ்வகையைச் சேர்ந்தனவாகும். மின்னேற்றம்/ஆரம் விகிதத்திற்கேற்ப சகபிணைப்பு உண்டாக்கும் தன்மை லித்தியத்தில் அதிகமாகவும் சீஸியத்தில் குறைவாகவும் உள்ளது.

ஃபிரான்சியம் என்னும் தனிமமானது இயற்கையில் காணப்படும் கதிரியக்க சிதைவுத் தொடரில் உண்டாகிறது. இதன் ஐசோடோப்புகள் எல்லாம் கதிரியக்கம் வாய்ந்தவை; குறைந்த அரைச் சிதைவு நேரம் (half-life period) கொண்டவை. கார உலோகங்களில் சோடியமும் பொட்டாசியமும் மிகுதியாகக் கிடைப்பனவாகும். பூமியின் மேலோட்டில் (earth's crust) காணக் கிடைக்கும் தனிமங்களில் சோடியம் ஆறாவது இடத்தையும், பொட்டாசியம் ஏழாவது இடத்தையும் பெறுகின்றன.

பூமியின் தழற்பாறைகளில் (igneous rocks) இவ்வுலோகங்கள் கிடைக்கும் அளவுகளாவன:—

Li—6.5×10^{-3}%, Na—2.83%, K—2.59%,
Rb—3.1×10^{-2}%, Cs—7×10^{-4}%

பொட்டாசியத்தின் கதிரியக்க ஐசோடோப்பு 40K இயற்கையில் கிடைக்கிறது. இதனைப் பயன்படுத்தி பொட்டாசியத்தைக் கொண்டுள்ள கனிமங்களின் வயதைக் கணக்கிட்டுள்ளனர். ருபீடியம் இயற்கையில் கதிரியக்கத் தன்மையுடைய 87Rb என்னும் ஐசோடோப்பைக் கொண்டுள்ளது.

கார உலோகங்கள் வெள்ளியைப் போன்ற வெண்ணிறமும் உலோகப் பளபளப்பும் கொண்ட தனிமங்களாகும். இவை மிகவும் மென்மையானவை; இவை குறைந்த உருகுநிலைகளையும் கொதி நிலைகளையும் கொண்டுள்ளன.

4-2. கார உலோகங்கள்—அணு, அயனி மற்றும் மூலக்கூறுப் பண்புகள்:

பண்புகள்	Li	Na	K	Rb	Cs
1. அணு எண்	3	11	19	37	55
2. ஐசோடோப்புகளின் நிறை எண்கள்	6, 7	23	39,40,41	85.87	133
. அணு எடை எண்கள்	6.94	22.99	39.10	85.47	132.91
4. அணுப் பருமன்	12.9	23.7	45 5	56.1	69.8
5. மின் முனை அழுத்தம் (electrode potential) V E° for M (s) $\rightleftharpoons$ M^+ (aq) + e−	3.038	2.71	2.92	2.92	2.93
6. எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7
7. அணு (M) ஆரம் A°	1.225	1.572	2.025	2.16	2.35
. அயனி (M^+) ஆரம் A°	0.60	0.95	1.33	1.48	1·69
9. வாயு நிலையில் மூலக்கூறுகள் (M_2):					
(i) பிணைப்பு ஆற்றல் K cal/male	27.2	17.5	11.8	11.3	10.4
(ii) பிணைப்பு தூரம், A°	2.67	3.08	3.91	4.32	4.55

4–3. கார உலோகங்கள்—உலோக நிலைப் பண்புகள் :

பண்பு	Li	Na	K	Rb	Cs
1. தோற்றப் பொலிவு (appearance)	வெள்ளி போன்ற வெண்ணிறமுடைய திண்மம்.	வெள்ளி போன்ற வெண்ணிறமுடைய திண்மம் (நீர்மமும் ஆகும்) கருஞ்சிவப்பு ஆவி கொண்டது.	வெள்ளி போன்ற வெண்ணிறமுடைய திண்மம் (நிர்மம் ஆகும்) பச்சை நிற ஆவி உடையது.	வெள்ளி போன்ற வெண்ணிறமுடைய திண்மம்.	வெள்ளியை ஒத்த வெண்ணிறத் திண்மம்.
2. கூட்டமைப்பு (அணிக்கோவை)	பொருள்	மைய கனதுரம்	(Body-centered	cubic).	
3. கடினத் தன்மை (Moh's scale)	0.06	0.07	0.04	———	0.02
4. ஒப்பு அடர்த்தி, O°இல்	0.53	0.97	0·86	1.53	1.90
5. உருகு நிலை, °C	180	98	63.5	39	28.5
6. கொதி நிலை, °C	1336	883	759	700	670
7. உருக்குதல் வெப்பம் K cal / gm atom.	0.69	0·63	0.57	0.53	0.50
8. உரிமை வெப்பம்	0.1924	0.1519	0.1280	0.0711	0.051

4-4. இவ்வுலோக அணுக்கள் அளவில் பெரியவை; இவற்றின் அயனிகள் அணுக்களை விடச் சிறியவை, என்றாலும் மற்றத் தனிமங்களின் அயனிகளைவிட மிகப் பெரியவை; அளவில் பெரியனவாதலால் இத்தனிமங்களின் அடர்த்திகள் குறைவாக உள்ளன.

கார உலோகங்கள் குறைந்த எலெக்ட்ரான்-கவர் ஆற்றல் (electronegativity) உடையவை. எனவே மற்றத் தனிமங்களுடன் இணையும்போது ை அயனிப் பிணைப்பு-களே உண்டாகின்றன இணையும் தனிமங்களுக்கிடையே எலெக்ட்ரான்-கவர் ஆற்றல் களில் பெரும் வேறுபாடு உள்ளதே இதற்குக் காரணமாகும். இவ்வுலோக அணுக்கள் எளிதில் எலெக்ட்ரானை இழந்து ஒற்றை நேர் மின்னேற்றமுடைய எதிர் அயனிகளாக (M^+) மாறுகின்றன. ஃபஜான்ஸ் விதிப்படி, மிகப்பெரிய ஆரமுடைய அணு (எ-டு: Cs) மிகக் குறைந்த எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் உடையதாகும். எனவே இவை மிக்க நிலையான அயனிப் பிணைப்புகளை உண்டாக்கு கின்றன.

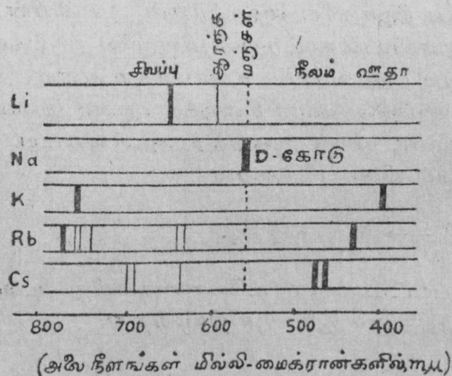
கார உலோகங்கள் மிகுந்த நேர்மின் தன்மை உடையன electropositive). இவற்றின் அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம் குறைவு எனக் கண்டோம். வெளித்தட எலெக்ட்ரான்கள் தளர்ந்த பிடிப்புடையவை. எனவே இவ்வுலோகங்கள் நல்ல வெப்ப, மின்கடத்தும் திறன் கொண்ட தனிமங்களாகத் திகழ் கின்றன. ஒளிகொண்டு தாக்கப்படும்போது எலெக்ட்ரான்களை உமிழ்கின்றன. இப்பண்பினால் இவை ஒளிமின் கலங்களில் (photo electric cells) பயன்படுகின்றன. எல்லா அணுக்களையும் இறுகப் பிணைப்பதற்குப் போதுமான எலெக்ட்ரான்கள் இல்லாததே இப் பண்புகளுக்குக் காரணமாகும்.

சுடர்ச் சோதனையில் உலோக அணுக்களின் எலெக்ட்ரான்கள் கிளர்வுற்று (excited) உயர் ஆற்றல் மட்டத்தை அடைகின்றன. மீண்டும் அவை பழைய நிலைக்கு வீழும்போது அவற்றிடமுள்ள கூடுதலான சிறு ஆற்றல் கண்ணுக்கு புலப்படும் ஒளியாகத் தோன்றுகிறது. இதனால் சுடர்ச் சோதனையில் இவ்வுலோகங்கள் புன்சன் சுடரில் தமக்கேயுரிய நிறங்களைக் கொடுக்கின்றன. லித்தியம் கருஞ்சிவப்பு (carmine red) நிறத்தையும், சோடியம் மஞ்சள் நிறத்தையும், பொட்டாசியம், ருபீடியம், சீஸியம் ஆகிய மூன்றும் ஊதா (violet) நிறத்தையும் கொடுக்கின்றன.

கார உலோக அயனிகள் (M^+) மந்த வாயுக்களின் அமைப்பு டயவை. இவற்றில் இணையாத எலெக்ட்ரான்கள் (unpaired

electrons) கிடையாது. எனவே இவை நிறமற்றவை, டயா-காந்த இயல்புடையவை.

கார உலோகங்களும், அவற்றின் எளிதில் ஆவியாகும் சேர்மங்களும் புன்சன் சுடரில் தமக்கேயுரிய நிறத்தைத் தருகின்றன எனக் கண்டோம். இச்சுடரை நிறநிரல்மானியின் (Spectroscope) வழியே நோக்கினுல் ஒவ்வொரு உலோகத்திற்கும் தனித்தனி நிறநிரல் கிடைக்கிறது (படம் 21).



(அலை நீளங்கள் மில்லி-மைக்ரான்களில், $m\mu$)

படம் 21. கார உலோகங்களின் நிறநிறல்

சோடியத்தின் நிறநிரலில் ஆழ்ந்த மஞ்சள்கோடு (D-கோடு) 559.3 $m\mu$-இல் கிடைக்கிறது. ஒவ்வொரு சுடரிலும் சோடியச் சேர்மங்களின் அளவு மிகமிகக் குறைந்ததாக இருந்தபோதிலும் இக்கோடு தோன்றுகிறது. எனவே இதனை பயன்மிக்க காட்டியாகக் கொண்டு (படத்தில் புள்ளியிட்ட கோடாகக் காட்டப்பட்டுள்ளது) மற்ற கோடுகளின் இருப்பிடத்தை அறியலாம். லித்தியத்தின் ஆழ்ந்த சிவப்புக்கோடு 670.8 $m\mu$-னிலும், பொட்டாசியத்திற்குரிய கோடு சுமார் 768 $m\mu$-னிலும் தோன்றுகின்றன.

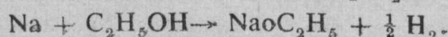
கார உலோகங்கள் அம்மோனியா திரவத்தில் கரைந்து கடத்துதிறன் மிக்க நீலநிறக் கரைசல்களைத் தருகின்றன; உலோகம் கரைவதைத் தொடர்ந்து அணு அயனியாதலும் நிகழ்கிறது; இழுக்கப்பட்ட எலெக்ட்ரான் அம்மோனியாவுடன் கூடுகிறது:

Na (திண்மம்) $\rightleftharpoons$ $Na^+ + e^-$ (அம்மோனியாவுடன் இணைந்தது:) சோடியம் அயனி நிறமற்றதாகையால் கரைசலின் நிறத்திற்கு காரணமாக இருப்பது நீர்மமேறிய எலெக்ட்ரான் (solvated electron) ஆகும்.

கார உலோகங்கள் வினைத்திறம் மிக்கவை; இவை தண்ணீரை மட்டுமின்றி ஆல்கஹாலையும் சிதைத்து ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றுகின்றன:



$$Na + HOH \rightarrow NaoH + \frac{1}{2} H_2.$$



$$Na + C_2H_5OH \rightarrow NaoC_2H_5 + \frac{1}{2} H_2.$$

இவ்வுலோகங்களின் இயல்பான மின்னழுத்தங்கள் (normal potentials) தூய நீருக்குரிய ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வினைக் கொண்ட கரைசலில் ஹைட்ரஜன் மின்முனை (hydrogen electrode) ஏற்கும் மின்னழுத்தத்தைவிட உயர்வாக உள்ளன. எனவே இவ்வுலோகங்கள் எளிதில் நீரைச் சிதைக்கின்றன. இவை வீரிய காரக் கரைசல்களிலுள்ள மிகக் குறைந்த அடர்வுடைய ஹைட்ரஜன் அயனிகளுடனும் வினை புரிகின்றன.



$$M + H^+ \longrightarrow M^+ + \frac{1}{2} H_2.$$

சூடேற்றப்பட்ட கார உலோகங்கள்மீது உலர்ந்த ஹைட்ரஜனைச் செலுத்தினால் இவ்வினை நிகழ்கிறது.

4–5. சேர்மங்கள் ஆக்ஸைடுகள்

கார உலோகங்கள் ஆக்ஸிஜனுடன் எளிதில் செயல்படுபவை. இவற்றைக் காற்றுப்பட திறந்து வைத்தால் விரைவிலேயே ஆக்ஸைடுபடலமாகப் படிவதால் மங்கலாகி (tarnish) விடுகின்றன. எனவே இவை பெட்ரோலியத்தில் அல்லது பாரஃபின் எண்ணெயில் சேமித்து வைக்கப்படுகின்றன. ஆக்ஸிஜனுடன் கூடி இவை M_2O என்னும் வாய்பாடுடைய ஆக்ஸைடுகளை உண்டாக்குகின்றன. அடுத்தடுத்து ஆக்ஸிஜனுடன் சேர்ந்து ஆக்ஸைடு (O^{2-}), பெராக்ஸைடு(O_2^{2-}), சூப்பர் ஆக்ஸைடு (O_2^{-}) நேர் அயனிகளை உண்டாக்குவதைக் கீழ்க்கண்டவாறு குறிப்பிடலாம்:



$$M \rightarrow M_2O \rightarrow MO{-}OM \rightarrow MO_2.$$

ஹைட்ராக்ஸைடுகள்: கார உலோகங்கள் MOH என்னும் வாய்பாடு கொண்ட ஹைட்ராக்ஸைடுகளை உண்டாக்குகின்றன. இவை நிறமற்றவை; எளிதில் நீரில் கரைந்து வீரிய காரக் கரைசல்களைத் தருகின்றன; அப்பொழுது மிகுதியான வெப்பம் வெளியிடப்படுகிறது. இவை எளிதில் மின்பகு பொருள்களாகச் (strong electrolytes) செயல்படுகின்றன; கரைசலில் இவை முழுவதும் அயனிகளாகப் பிரிகையடைவதே இதற்கு காரணமாகும்.

கார உலோக ஆக்ஸைடுகளும் அவற்றின் நிறங்களும்

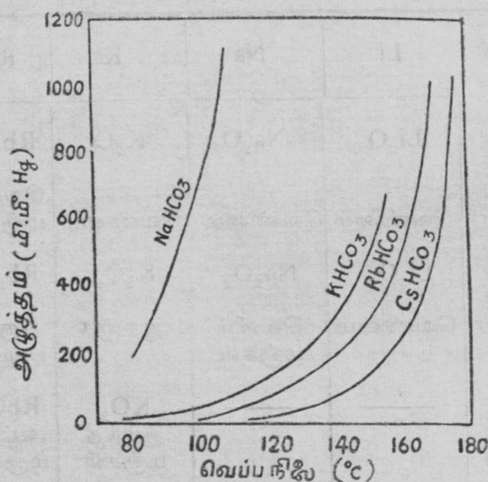
ஆக்ஸைடு	Li	Na	K	Rb	Cs
(1) மோனாக்ஸைடு	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	$C_{\cdot 2}O$
$(M^+)_2(O^{2-})$	வெண்மை	வெண்மை	வெண்மை	வெளிர் மஞ்சள்	ஆரஞ்சு சிவப்பு
(2) பெராக்ஸைடு	Li_2O_2	Na_2O_2	K_2O_2	Rb_2O	Cs_2O_2
$(M^+)_2(O_2^{2-}$	வெண்மை	வெளிர் மஞ்சள்	ஆரஞ்சு	கரும் பழுப்பு	மஞ்சள்
(3) சூப்பர் ஆக்ஸைடு $(M^+)(O_2^-)$	———	———	KO_2 ஆழ்ந்த மஞ்சள்	RbO_2 ஆழ்ந்த மஞ்சள்	CsO_2 ஆழ்ந்த மஞ்சள்

ஹைட்ராக்ஸைடுகளின் கரை திறன்கள் (100 கி. நீரில்).

LiOH .... 13.0 (25°C)
NaOH .... 108 (25°C)
KOH .... 113 (25°C)
RbOH .... 198 (38°C)
CsOH .... 386 (15°C)

உலோகத்தின் அணு எண் அதிகரிப்பதற்கேற்ப ஹைட்ராக்ஸைடுகளின் வலிவும் அதிகரித்துக்கொண்டே செல்லுகிறது. சோடியத்திலிருந்து சீஸியம் வரை அவற்றின் பை-கார்பனேட்டுகளின் நிலைத்தன்மை அதிகரிப்பதிலிருந்து இவ்வுண்மை தெளிவாகிறது (படம். 22).

ஹைட்ரைடுகள்: இவ்வுலோகங்கள் ஹைட்ரஜனுடன் நேரடியாகக் கூடி MH என்னும் வாய்பாடுடைய ஹைட்ரைடுகளைத் தருகின்றன. ஹைட்ரைடுகள் வெண்ணிற படிகமுடையத் திண்மங்களாகும். உலோகத்தின் அணு எடை அதிகரிப்பதற்கேற்ப ஹைட்ரைடுகளின் நிலைத்தன்மை குறைந்து கொண்டே செல்லுகிறது.



படம் 22. கார உலோக பை-கார்பனேட்டுகளின் பிரிகை அழுத்தங்கள்

குளோரைடுகள்: இயற்கையில் சோடியம், பொட்டாசியம் குளோரைடுகள் பரவலாகக் காணப்படுகின்றன. லித்தியம், ருபீடியம், சீஸியம் ஆகியவற்றின் குளோரைடுகளைத் தயாரிக்க வேண்டுமானல் அவற்றின் கார்பனேட்டுகளை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரைக்க வேண்டும். உருகிய உப்புக்களி லிருந்து கார உலோகங்களைப் படிய வைக்கும் மின்னழுத்தத்தின் (deposition potentials) அளவு லித்தியத்திலிருந்து சீஸியம் வரை அளவில் (magnitude) படிப்படியாக அதிகரிக்கிறது.

	Licl	Nacl	Kcl	Rbcl	Cscl
(1) உருகு நிலை, °C	606	801	768	717	638
(2) கொதி நிலை, °C	1350	1440	1411	1385	1300
(3) படியவைத்தல் மின் னழுத்தம் (volts) 800°C இல்	−2.38	−2.62	−2.77	−2.91	−3.04

சல்பைடுகள்: கார உலோகங்கள் ஹைட்ரோ சல்ஃபைடுகள் MHS, மோனோ சல்ஃபைடுகள் M_2S, மற்றும் பாலி-சல்பைடுகளை M_2Sx உண்டாக்குகின்றன. (x–ன் மதிப்பு 2-6 ஆகும்) ஹைட்ரோ சல்ஃபைடுகளை உலோக ஹைட்ராக்ஸைடுகளின் நீரிய கரைசல்களை H_2S கொண்டு தெவிட்டியதாக்கிப் பெறலாம். கரைசலிருந்து NaHS. $3H_2O$, KHS. $\frac{1}{2}$ H_2O போன்ற நீருடைய உப்புக்கள் படிகங்களாகும். இவைகளிலிருந்து சிதைவுறாமலேயே நீரை அகற்றி விடலாம்.

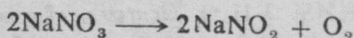
மோனோ சல்ஃபைடுகளையும், பாலி சல்ஃபைடுகளையும் உலோகத்தைச் சல்ஃபர் ஆவியில் எரித்து அல்லது அம்மோனியாவில் கரைத்த உலோகங்களுடன் சல்ஃபரை வினைபுரியச் செய்து தயாரிக்கலாம். K, Rb, Cs எல்லா சல்ஃபைடுகளையும் (x=1, 2, 3, 4, 5, 6) தருகின்றன. சோடியம், பென்டா-சல்பைடு வரை உண்டாக்கும்: லித்தியம் x=1, 2, 4 ஆகியவற்றை மட்டுமே தருகிறது. (pearson & Robinson, 1931).

நைட்ரைடுகள்: லித்தியம் நைட்ரைடை, Li_3N, தனிமங்களின் நேரடிச் சேர்க்கையால் தயாரிக்கலாம். இது நிறமற்ற, ஒளிபுகும் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. Li_3N நீரில் கரைந்து உலோக ஹைட்ராக்ஸைடும் அம்மோனியாவும் உண்டாகின்றன. Na, K நைட்ரைடுகளை நேரடிச் சேர்க்கையால் தயாரிக்க முடிவதில்லை. சோடியம் நைட்ரைடு நீருடன் வினைபுரிந்து அம்மோனியாவை விடுவிக்கிறது.

கார்பனேட்டுகள்: இவ்வுலோகங்களின் கார்பனேட்டுகள் (லித்தியம் கார்பனேட் தவிர) நீரில் கரைந்து வீரியங்குறைந்த மென்காரங்களை தருகின்றன. கார்பனேட்டுகள் உயர்ந்த வெப்பநிலைகளிலும் எளிதில் சிதைவடையா. பை-கார்பனேட்டுகளும் நிலையானவைகளாகும். சோடியம் பைகார்பனேட் குறைந்த கரைதிறன் உடையது; ஏனைய பை-கார்பனேட்டுகள் சுமாராகக் கரையும்.

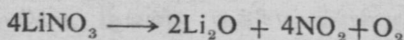
சல்ஃபேட்டுகள்: இயல்பு உப்பு, அமில உப்பு எனப்படும் இவ்வகை சல்ஃபேட் உப்புக்களை (M_2SO_4, $MHSO_4$) இவை உண்டாக்குகின்றன. கார உலோக சல்ஃபேட்டுகள் (Li_2SO_4 தவிர) அவ்வுலோக ஃபுளூரைடுடன் சேர்ந்து இரட்டை சேர்மங்களை(M_2SO_4.MF)த் தருகின்றன.

நைட்ரேட்டுகள் : இவ்வுலோகங்களின் நைட்ரேட்டுகள், சூடேற்றினுல் சிதைவடைந்து அவற்றின் நைட்ரேட்டையும் ஆக்ஸிஜனையும் தருகின்றன. (எ-டு):



$$2NaNO_3 \longrightarrow 2NaNO_2 + O_2$$

ஆனுல் லித்தியம் நைட்ரேட் சிதைவுற்று ஆக்ஸைடைக் கொடுக்கிறது:



$$4LiNO_3 \longrightarrow 2Li_2O + 4NO_2 + O_2$$

உப்புக்களின் கரை திறன்: பெரும்பாலான கார உலோகச் சேர்மங்கள் நீரில் கரையும்; நீரில் கரையாத சேர்மங்களும் உள்ளன. சோடியம் ஹைட்ராக்ஸோ ஆன்டிமொனேட், $Na_1[Sb(OH)_6]$, பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் டார்ட்டிரேட் $KHC_4H_4O_6$, மற்றும் குளோரோ-பிளாட்டினிக் அமிலங்களின் பொட்டாசியம் உப்புக்கள் மிகக் குறைந்த கரைதிறனுடைய சேர்மங்களாகும். லித்தியத்தின் கரையாத உப்புக்கள் அதன் ஃபுளுரைடு, கார்பனேட், பாஸ்ஃபேட் முதலியனவாகும்.

4-6. கரைசலில் M^+ அயனிகள்

ஓரிணைத்திறனுடைய கார உலோக அயனிகள் (M^+) கரைசலில் நீரேற்றம் (hydration) அடைகின்றன. ஆனுல் எந்த அளவிற்கு நீரேற்றமடைகின்றன எனக் கூறுவது கடினம் X-கதிர்களின் சிதறலே(Scattering)ப் பயன்படுத்திய ஆய்வுகள், K^+ அயனியின் முதல் நீரேற்ற ஷெல்லில் 4 நீர்மூலக் கூறுகள் அடங்கியிருப்பதாகப் புலப்படுத்தியுள்ளன. Na^+ அயனியின் இதே அளவும் நீரேற்றமடைகிறது என்பதை அது அம்மோனியா திரவத்தில் நிலேயான $Na(NH_3)_4^+$ அயனியை உண்டாக்குவதிலிருந்து அறிகிருேம். Rb^+. Cs^+ அயனிகளேப்பற்றி உறுதியாக ஏதும் தெரியவில்லே. Cs^+ அயனிகள் தமது முதல் நீரேற்ற ஷெல்லில் 6 நீர் மூலக்கூறுகளேக் கொண்டிருப்பதாக நம்பப்படுகிறது. எனினும் முதல் நீரேற்ற கோளத்தைத் தாண்டியும் நிலேமின்னியல் விசைகள் (electrostatic forces) செயல்படுவதால் மேலும் நீர் மூலக்கூறுகள் குறைந்த வலிவுடன் அடுக்குகளாக இணைந்திருக்கக் கூடும். அயனியின் நீரேற்ற ஆற்றல் (hydration energy) $M^+(g) + H_2O(lig) = M^+(aq)$ ..ன்ற விணையில் வெளியிடப்படும் ஆற்றலாகும்.

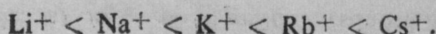
அயனிகளின் நீரேற்றம்

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
படிக ஆரம், A°	0.60	0.95	1.33	1.48	1.69
நீரேறிய ஆரம், A°	3.40	2.76	2.32	2.28	2.28
நீரேற்ற எண்கள்	25.3	16 6	10.5	——	9.9
நீரேற்ற ஆற்றல் K cal/ mole.	124.4	97.0	77.0	71.9	61.1
அயனி நகர் வேகம் (at infinite dilution, 18°)	33.5	43.5	64.6	67.5	68

எதிர் அயனிகளின் (cations) அளவு பெரிதாகப் பெரிதாக வெளிப்புற அடுக்குகளைப் பிணைத்திருக்கும் வலிவு குறைந்து கொண்டே செல்லுகிறது. எனவேதான் இத்தொகுதித் தனிமங்களில் படிக ஆரம் அதிகரித்துக்கொண்டே செல்லும்போது நீரேற்ற ஆரம் குறைந்து கொண்டே செல்லுகிறது; நீரேற்றும் ஆற்றலும் குறைகிறது. நீரேற்றமடைந்த அயனிகளின் அளவு குறைவது பல வழிகளில் புலனுகிறது: (i) மின் கடத்தலின்போது அயனிகள் நகர்வேகம் (mobility) அதிகரிக்கிறது. (ii) அயனிப் பரிமாற்றுப் பிசின்களில் (ion exchange nesins) பிணைப்பின் வலிவு அதிகரித்துக் கொண்டே செல்லுகிறது.

அயனிப் பரிமாற்றுப் பிசின்களில் இரண்டு எதிர்அயனிகள் பிசினிலுள்ள நேர் அயனிக்கான இடத்துடன் இணைவதில் போட்டியிடுகின்றன. இதனைச் சித்தரிக்கும் சம நிலையாவது:

$A^+(aq) + [B^+R^-](s) = B^+(aq) + [A^+R^-](s)$ A^+, B^+ என்பன எதிர் அயனிகளையும், R^- என்பது பிசினையும் குறிக்கின்றன. கார உலோக எதிர் அயனிகளைக் கையாண்டு இச் சமநிலைகளைத் துல்லியமாக அளவிட்டபோது அயனி பரிமாற்ற வலிவு கீழ்க்கண்ட வரிசையில் இருப்பது தெரிய வந்தது:



$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+.$$

4-7. ஹைட்ரோ-கார்பன் பெறுதிகள்

ஹைட்ரோ–கார்பன்கள் கார உலோகங்களுடன் பெறுதிகளைத் தருகின்றன. இவற்றை மூன்று பிரிவுகளாகப் பிரிக்கலாம்:

(i) பாரஃபின்கள் மற்றும் பென்ஸீனுடைய பெறுதிகள்: உலோகம் நேரடியாக ஹைட்ரோகார்பனுடன் வினை புரிவதால் இவற்றைப் பெறமுடியாது. மெர்க்குரி அல்க்கைல் அல்லது ஹாலஜன் அல்க்கைல் (C_2H_5I) போன்றவற்றுடன் உலோகம் வினை புரிந்து இவை உண்டாகின்றன. (எ–டு) $LiCH_3$, LiC_2H_5, NaC_2H_5, NaC_6H_5, இவை நிறமற்றவை; காற்றில் தாமாகவே தீப்பற்றும் தன்மையுடையவை.

(ii) (பென்ஸீன் அல்லாத) ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்புடைய (conjugated double bond) ஹைட்ரோகார்பனின் பெறுதிகள்.

(எ–டு:) $LiCH_2$, C_6H_5 (லித்தியம் பென்ஸைல்)
$NaCH_2.C_6H_5$ (சோடியம் பென்ஸைல்)

(iii) அசெட்டிலீன் பெறுதிகள் (கார உலோக அசெட்டிலைடுகள்).

அசெட்டிலீனில் உள்ள ஒன்று அல்லது இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களையும் கார உலோகங்கள் இடப்பெயர்ச்சி செய்து அசெட்டிலைடுகள் உண்டாக்குகின்றன.

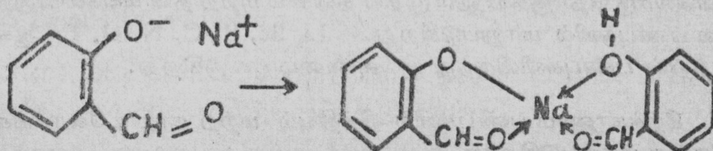
(எ–டு) ஹைட்ரோ அசெட்டிலைடுகள்: $LiHC_2$, $NaHC_2$
அசெட்டிலைடுகள் : Li_2C_2, Na_2C_2

இவை நிறமற்ற படிகங்களாகும். இவை சிறந்த ஒடுக்கிகளாகும் இவை நீருடன் வீரியத்துடன் வினை புரிந்து உலோக ஹைட்ராக்ஸைடுகளையும், கார்பன் மற்றும் ஹைட்ரஜனையும் உண்டாக்குகின்றன. அசெட்டிலைடுகளை ஈதரில் எடுத்துக்கொண்டு அவற்றுடன் நீரைச் சேர்த்தால் வினைவேகம் தணிக்கப்படுவதால் அசெட்டிலீன் வெளியிடப்படுகிறது.

4-8. அணைச் சேர்மங்கள் (**Complex Compounds**)

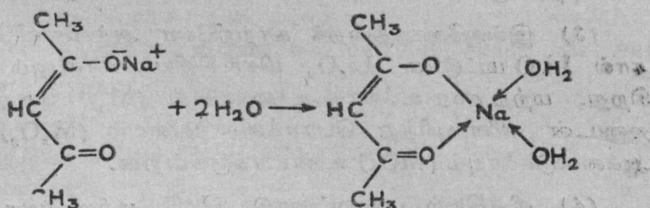
(i) கார உலோக எதிர் அயனிகளின் அளவும் எலெக்ட்ரான் அமைப்பும் அவை ஈந்திணைகளுடன் (Ligands) ஒருங்கிணைவதற்கு உகந்ததாக இல்லை. எனினும் சில கொடுக்கிணைப்புத் தொகுதிகள் (chelating groups) ஏற்கும் இயல்புகளை (acceptor Properties)

இந்த அயனிகளின் மீது திணிக்கின்றன எனலாம். இவ்வாறாக சாலிசைல் ஆல்டிஹைடுடன் சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடைச் சேர்க்கும்போது, அவ்வுப்பு மேலும் ஒரு சாலிசைல் ஆல்டிஹைடு மூலக்கூறை ஏற்று சகப் பிணைப்புடையச் சேர்மத்தைத் தருகிறது.



படம். 23

நீரேற்றம் மூலமும் இதே விளைவை உண்டாக்கலாம். அசெட்டைல்–அசெட்டோனின் சோடியம் பெறுதி (நீரற்றது) உப்பைப் போன்ற இயல்புள்ளது. ஆனால் இரண்டு நீருடை உப்பு சக பிணைப்புடையது, டாலுவீன் போன் மின் முனைவற்ற கரைப்பானில் (non- Potar Solvent) கரைகிறது



(ii) மிகுந்த நேர் மின்னேற்றமுடைய கார உலோகங்கள் நேர் அயனி அணைவுச் சேர்மங்களை (anionic Complexes) உண்டாக்கும் என எதிர்பார்க்க முடியாது. எனினும் அம்மோனியா கரைசலிலுள்ள சோடியம் அயோடைடுடன் பொட்டாஷ்–அமைடு சேர்க்கப்படும்போது $KNa(NH_2)_2$ என்ற சேர்மம் வீழ்படிகிறது இதனை $K^+ [Na(NH_2)_2]^-$ எனக் குறிப்பிடலாம்.

(iii) பல சேர்மங்களில் கார உலோக அயனி நான்கு (அ) ஆறு ஆக்ஸிஜன் அணுக்களால் சூழப்பட்டிருக்கும். நீரேற்றமுடைய சேர்மங்களில் ஆக்ஸிஜன் அணுக்கள் படிகநீர் மூலக்கூறுகளால் வழங்கப்படுகின்றன. கார உலோகத்தின் நீரேறிய உப்பு ஒன்றில் எதிர் அயனி இருப்பதைக் காட்டும் எளிய எடுத்துக்காட்டு, $[Na(H_2O)_3]_2 [PtCl_6]$ ஆகும். லித்தியம் அயனியைச் சூழ்ந்து நிற்கும் நீர் மூலக் கூறுகளின் எண்ணிக்கை நான்கிற்கு மேல் இருப்பதில்லை.

4-9. லித்தியத்தின் தனிப் பண்புகள்

லித்தியம் பல பண்புகளில் மற்ற கார உலோகங்களிலிருந்தும் மாறுபடுகிறது. பொதுவாக தனிம வரிசை அட்டவணையில் ஒவ்வொரு தொகுதியிலும் முதல் தனிமம் மற்ற தனிமங்களிலிருந்து பல பண்புகளில் மாறுபடுகிறது. Li, Be, B, C, N, O, F ஆகிய வற்றின் பண்புகளிலிருந்து இவ்வுண்மை புலனுகிறது.

கீழ்க்காணும் பண்புகளில் லித்தியம் மற்ற கார உலோகங்களி லிருந்து மாறுபடுகிறது:

(1) கார உலோகங்கள் மேன்மையானவை; வினைத்திறம் மிக்கவை. ஆனுல் அவைகளை ஒப்பு நோக்க லித்தியம் கெட்டி யானது; வினைத்திறம் குறைந்தது.

(2) கார உலோக அயனிகளில் Li^+ மிகச் சிறியது; எனவே இதன் நீரேற்றும் ஆற்றல் அதிகமாகும். லித்தியத்தின் உப்புக் களில் பெரும்பாலானவை மிக்க நீரேற்றம் (hydrated) கொண் டவை; நீர்க்கும் தன்மையுடையவை (deliquescent).

(3) இவ்வுலோகத்தைக் காற்றிலோ ஆக்ஸிஜனிலோ எரித் தால் Li_2O மட்டுமே (Li_2O_2 மிகச் சிறிய அளவிலும்) உண்டா கிறது. மற்ற கார உலோக ஆக்ஸைடுகள் (M_2O) மேலும் ஆக்ஸி ஜனுடன் வினை புரிந்து பெராக்ஸைடுகளையும் (M_2O_2) சூப்பர்- ஆக்ஸைடுகளையும் (MO_2) உண்டாக்குகின்றன.

(4) லித்தியம் ஹைட்ரைடு, LiH, மற்ற கார உலோக ஹைட்ரைடுகளைவிட நிலையானது. இதனைச் சிதைவடையாமல் உருக்க முடியும். ஆக்ஸிஜன், குளோரின், Hcl ஆகியவற்ருல் பாதிக்கப்படுவதில்லை.

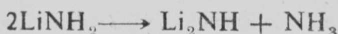
(5) லித்தியம் ஹைட்ராக்ஸைடு, LiOH, மற்ற ஹைட்ராக் ஸைடுகளை(MOH)ப் போலன்றி செஞ்சூட்டில் சிதைவுற்று Li_2O- ஐத் தருகிறது, LiOH மற்ற கார உலோக ஆக்ஸைடுகளைவிடக் குறைந்த கரை திறனுடையது:

10^0-இல் LiOH............*4* மோல்கள்/லிட்டருக்கு.
NaOH............ *12* மோல்கள்/லிட்டருக்கு.

(6) இதன் கார்பனேட்டு, $Li_2 CO_3$ மற்ற கார உலோக கார்பனேட்டுகளைவிட எளிதில் வெப்பச் சிதைவிற்கு ஆளாகிறது.

(7) இவ்வுலோகத்தின் ஃபுளூரைடு F^-), ஹைட்ராக்ஸைடு (OH^-), கார்பனேட் (CO_3^{-2}), பாஸ்ஃபேட் (PO_4^{-3}) முத லியவை நீரில் கரையா.

(8) லித்தியம் மட்டுமே இமைடு (imide), Li_2NH உண்டாக்கும் கார உலோகமாகும். வினைத்திறமுடைய இதன் அமைடை, Li_2NH_2 சூடேற்றி இமைடைப் பெறலாம்:



$$2LiNH_2 \longrightarrow Li_2NH + NH_3$$

(9) லித்தியம் பை–கார்பனேட் திண்ம நிலையில் கிடைப்பதில்லை; கரைசலில் மட்டுமே பெற முடியும்.

(10) இவ்வுலோகம் மட்டும் C, N போன்றவற்றுடன் இணைந்து கார்பைடுகள், நைட்ரைடுகளை (Li_2C_2, Li_3N) உண்டாக்குகிறது.

(11) Li_2HPO_4 திண்ம நிலையில் கிடைப்பதில்லை. ஆனால் Na_2HPO_4 போன்றவற்றைத் தயாரிக்கலாம்.

(12) LiCl, $LiNO_3$ முதலியவை ஆல்கஹாலில் கரையும்.

(13) மற்ற உலோக சல்ஃபேட்டுகளைப்போல (M_2SO_4) Li_2SO_4 படிகாரங்களை உண்டாக்குவதில்லை. மற்ற சல்ஃபேட்டுகளைப்போல ஒத்த வடிவுடமை (isomorphism) கொண்டு விளங்குவதில்லை.

4-10. லித்தியம் மற்றும் மெக்னீஷியத்தின் ஒத்த தன்மைகள்

தனிம அட்டவணையின் ஒவ்வொரு தொகுதியிலும் முதல் தனிமம் மற்ற தனிமங்களிலிருந்து பல பண்புகளில் மாறுபடுகிறது எனக் கண்டோம். மேலும் ஒரு தொகுதியில் உள்ள முதல் தனிமத்தின் பண்புகள் அடுத்த தொகுதியிலுள்ள இரண்டாவது தனிமத்தின் பண்புகளை ஒத்திருக்கின்றன. இவ்வாறு தனிமங்கள் காட்டும் உறவினை 'மூலை விட்டத் தொடர்பு' (diagonal relationship) என்பர்.

I	II	III	IV
Li	Be	B	C
x=(1)	(1·5)	(2·0)	(2·5)
Na	Mg	Al	Si
x=(0·9)	(1·2)	(1·5)	(1·8)

(x = எலெக்ட்ரான் – கவர் ஆற்றல்)

இத்தொடர்பினை ஃபஜான்ஸ் விதிகளை (Fajan's rules)க் கொண்டு விளக்கலாம்: (1) எதிர் அயனிகளின் அளவு பெரிதாக இருப்பின் (அல்லது நேர் அயனிகளின் அளவு சிறிதாக இருந்தால்) அவை அயனிப் பிணைப்பு ஏற்பட சாதகமான சூழ்நிலைகளாகும். (2) அகற்றப்பட வேண்டிய அல்லது வழங்கப்பட வேண்டிய எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை அதிகரிப்பதற்கேற்ப சகப் பிணைப்பு ஏற்படுவதற்கான சாத்தியக்கூறு அதிகமாகிறது.

I தொகுதியிலிருந்து II தொகுதிக்கு மாறும்போது ஏற்படும் விளைவு (இரண்டாவது விதி) முதல் வரிசையிலிருந்து (பீரியடிலிருந்து) இரண்டாம் வரிசைக்கு இறங்கும்போது ஏற்படும் விளைவினல் (முதல் விதி) ஈடு செய்யப்படுகிறது எனலாம். அதாவது Li-லிருந்து வலப்பக்கங்கள் Beக்குச் செல்லும்போது அணுவின் அளவு குறைகிறது, ஆனல் அதன் அணுக்கருவிலுள்ள மின்னேற்றம் அதிகரிக்கிறது. எனவே எதிர் அயனியின் முனைவுகொள் ஆற்றலும் (deferming power or polarization) அதிகரிக்கிறது. Be-லிருந்து கீழுள்ள Mg-க்கு வரும்போது அயனியின் ஆரம் அதிகரிப்பதால் முனைவுகொள் ஆற்றல் குறைகிறது. இவ்விரண்டு விளைவுகளும் ஒன்றிற்கொன்று ஈடுசெய்யப்படுவதால் புறப்பட்ட தனிமத்திலிருந்து (Li) அதற்கு சமமான முனைவுகொள் ஆற்றலும் அதனையொத்த பண்புகளும் உடைய தனிமத்தை (Mg) அடைகிறோம்.

லித்தியம் கீழ்க்காணும் பண்புகளில் அடுத்த தொகுதியிலுள்ள மெக்னீஷியத்தை ஒத்துள்ளது: (மூலைவிட்டத் தொடர்பு).

1. லித்தியமும் மெக்னீஷயமும் (வீரியமற்ற) குறைந்த நேர்மின் தன்மை உடைய உலோகங்களாகும்.

2. லித்தியம் மற்ற கார உலோகங்களைவிடக் கெட்டியானது; மெக்னீஷியமும் கடினமான உலோகமாகும்.

3. இவை இரண்டும் காற்றில் எரிக்கப்படும்போது இயல்பான (narmal) ஆக்ஸைடுகளை உண்டாக்குகின்றன.

4. இவ்வுலோக அயனிகள் (Li^+ mg^{++}) மிக்க நீரேற்றம் கொள்ளும் தன்மையுடையவையாதலால் LiCl, $mgCl_2$ போன்ற சேர்மங்கள் ஈரக்காற்றில் கரைசல்களாக மாறுகின்றன.

5. இவ்விரு உலோகங்களும் நேரடிச் சேர்க்கை மூலம் கார்பைடுகளையும் நைட்ரைடுகளையும் உண்டாக்குகின்றன.

6. லித்தியம் பை-கார்பனேட்டானது அதன் கார்பனேட்டைவிட அதிகமாகக் கரையும். (மற்ற கார உலோகங்களின் பை-கார்பனேட்டுகள் அவற்றின் கார்பனேட்டுகளை விட குறைந்த கரைதிறன் உடையவை). மெக்னீஷியம் பை-கார்பனேட், கார்பனேட்டை விட மிகுதியாகக் கரையும்.

7. Li_2CO_3-ஐப் போலவே $MgCO_3$ வெப்பத்தினுல் சிதைவுக்கு உட்படும். இவைகளின் நைட்ரேட்டுகளும் நிலைத்தன்மை குறைந்தவை.

8. லித்தியத்தின் கார்பனேட் ஃபுளுரைடு, ஆக்ஸலேட் பாஸ்ஃபேட் முதலியவை நீரில் மிகக் குறைந்த அளவே கரையும்; மெக்னீஷியத்தின் இவ்வுப்புக்களும் இப்பண்பை ஒத்துள்ளன. (மற்ற கார உலோகங்களின் இவ்வுப்புக்கள் சுமாராகக் கரையும் தன்மையுடையவை.)

9. லித்தியம் ஆக்ஸைடு நீரில் மிகக் குறைந்த அளவே கரையும்; அதன் ஹைட்ராக்ஸைடு வீரிய காரமாகச் செயல்படுவதில்லை. மெக்னீஷியத்தின் இவ்வுப்புக்களும் இப்பண்பை ஒத்துள்ளன.

10. இவ்வுலோகங்களின் ஹாலைடுகளும் அல்க்கைல்களும் சகப் பிணைப்புடையவையாதலால் கரிமக் கரைப்பான்களில் கரையும்.

4(a). லித்தியம்

(Lithium)

அணு எண் →	3	6.941	← அணு எடை எண்
அடர்த்தி கி/மி.லி →	0.53	1	← ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை
உருகு நிலை, °C →	179.5	1.0	← எலெக்ட்ரான்கள் ஆற்றல்
கொதி நிலை, °C →	1336	Li லித்தியம் 5.39	← அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு →	$1s^2.2s^1$		
	b.c.c.		← படிக அணிக்கோவை

4-11. வரலாறு

1817-ம் ஆண்டில் ஆர்ஃவெட்சன் (Arfvedson) என்பவர் பெர்ஸீலியஸின் ஆய்வுக்கூடத்தில் "பெட்டலைட்" என்ற கனிமத்தைப் பகுப்பாய்வு செய்தபோது அதில் புதியதொரு கார உலோகம் இருப்பதைக் கண்டறிந்தார். அக் கனிமத்தில் ஏறத்தாழ 80%சிலிக்கா, 17% அலுமின 3% புதிய கார உலோகம் இருப்பதாக மதிப்பிடப்பட்டது. இப்புதிய உலோகம் Na, K ஆகிய கார உலோகங்களிலிருந்து மாறுபட்டு இருப்பது தெரிய வந்தது. இவ்வுலோகத்தின் கார்பனேட் நீரில் மிகக்குறைந்த கரைதிறன் உடையது; இதன் குளோரைடு நீர்உறிஞ்சும் தன்மையுடையது, இவ்வுலோகம் பொட்டாசியத்தைப் போல டார்ட்டாரிக் அமிலத்துடன் வீழ்படிவு தருவதில்லை. இப்புதிய உலோ

கத்திற்கு ''கனிமங்களில் காணப்படுவது'' என்னும் பொருள்பட, ''லித்தியம்'' [litheous (கிரேக்கச் சொல்)=stony] என்ற பெயர் வழங்கப்பட்டது. விரைவிலேயே ஸ்போடுமீன், லெபிடோலைட் ஆகிய கனிமங்களிலும் முறையே 8%, 4% லித்தியம் இருப்பதாக ஆர்ஃவெட்சன் கண்டறிந்தார். ஆனால் பல வழிகளில் முயன்றும் இவரால் லித்தியத்தைத் தனியே பிரித்தெடுக்க முடியவில்லை. லித்தியம் ஆக்ஸைடை அயர்ன் அல்லது கார்பனுடன் சேர்த்துச் சூடேற்றி ஒடுக்கிப் பிரிக்க முடியவில்லை. லித்தியம் உப்புக்களை மின்னாற் பகுத்து அவ்வுலோகத்தைப் பெற முடியாமல் போனதற்கு அவர் கையாண்ட மின்கலத்தின் திறன் குறைவே காரணமாக இருந்திருக்க வேண்டும். 1885-ல் உருகிய Licl-ஐ மின்னாற் பகுத்து லித்தியத்தைத் தனியே பிரித்தெடுத்த பெருமை புன்சன், மாத்தி யெஸ்ஸென் ஆகியோரைச் சாரும். நிறநிரல் ஆய்வுகளிலிருந்து இவ்வுலோகம் கனிமங்களில் மட்டுமின்றி தாவரங்களிலும், பயிரினங்களிலும், மற்ற உயிரினங்களிலும் இருப்பதாகத் தெரியவருகிறது. புகையிலை, காஃபி போன்ற தாவரங்களின் சாம்பலிலும், பால், இரத்தம் ஆகியவற்றிலும் இவ்வுலோகம் காணப்படுகிறது.

4-12. தோற்றம் (கனிப் பொருளியல்)

இவ்வுலோகம் இயற்கையில் மிகச் சிறிய அளவில், ஆனால் பரவலாகக் காணப்படுகிறது. இது சுமார் நூற்று நாற்பதிற்கும் குறையாத கனிமங்களில் உள்ளது. லித்தியத்தின் முக்கிய கனிமங்களாவன:

4-13. பிரித்தெடுத்தல் (உலோகவியல்)

சிலிக்கேட் கனிமங்களிலிருந்தோ பாஸ்ஃபேட் கனிமங்களிலிருந்தோ முதலில் லித்தியம் குளோரைடைத் தயாரிப்பதும், பின்னர் குளோரைடிலிருந்து மின் பகுப்பு முறையில் லித்தியம் உலோகத்தைப் பிரித்தெடுத்தலும் உலோகவியலின் இருபடி நிலைகளாகும்.

1. தூய லித்தியம் குளோரைடைத் தயாரித்தல்

1. சிலிக்கேட் கனிமங்களிலிருந்து:

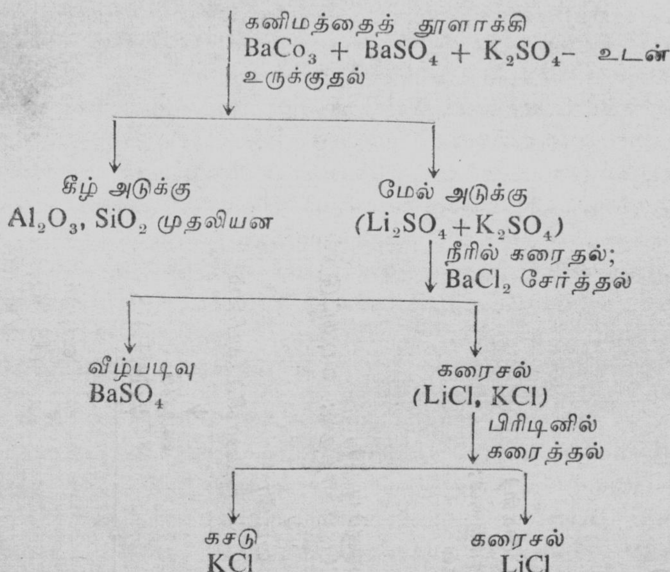
(i) ட்ரூஸ்ட் முறை (**Troosts Method**): நன்கு பொடி செய்யப்பட்ட கனிமத்தை அதே எடையுள்ள பேரியம் கார்பனேட், பேரியம் சல்ஃபேட், மற்றும் பொட்டாசியம் சல்ஃபேட்டுடன் சேர்த்து உருக்க வேண்டும். இவ்வுருகிய நீர்மம் இரண்டு அடுக்கு

களாகப் பிரிந்துவிடும். மேல் பகுதியில் லித்தியம், சோடியம், பொட்டாசியம் சல்ஃபேட்டுகள் திரண்டிருக்கும். கீழ் அடுக்கில் Al_2O_3. SiO_2 முதலியன தங்கிவிடும். இவற்றை நீரில் கரைத்து $BaCl_2$-ஐச் சேர்த்தால் சல்ஃபேட்டுகள் குளோரைடுகளாக மாற்றப் படுகின்றன. கரைசலை வடிகட்டி $BaSO_4$-ஐ அகற்றிய பின்னர் வடிநீரைக் காய்ச்சி உலரும்வரை ஆவியாக்க வேண்டும். கார உலோகக் குளோரைடுகளின் கலவையை பிரிடினில் (pyridine) அல்லது தனி அல்கஹாலில் கரைத்தால் லித்தியம் குளோரைடு மட்டுமே கரைகிறது; மற்ற குளோரைடுகள் கரையாது அடியில் தங்கிவிடும்.

கனிமம்	அமைப்பு	லித்தியத்தின் அளவு
அலுமினோ சிலிக்கேட்டுகள்:		
(1) பெட்டலைட் (Petalite)	$Li\,Al\,(Si_2O_5)_2$	2—5% Li_2O
(2) ஸ்போடுமீன் (Spodumene)	$Li\,Al\,(SiO_3)_2$	4—8% Li_2O
(3) லெப்பிடோலைட் (Lepidolite) (அ) லித்தியோ மைக்கா	$(Li, K, Na)_2 \cdot Al_2 SiO_3 . (F.OH)_2$	4—6% Li_2O
(4) யூக்கிரைப்டைட் (Eucryptite)	$Li\,Al\,SiO_4$	2—10% Li_2O
பாஸ்ஃபேட்டுகள்:		
(5) டிரிஃபிலைட் (Triphylite) மற்றும் லித்தியோஃபிலைட் (Lithiophylite)	$(Li,Na)_3 PO_4$ $(FeMn)_3(PO_4)_2$	8—9% Li_2O
(6) ஆம்பிலிகோனைட் (Amblygonite)	$Li\,(Al,F)\,PO_4$	8—9% Li_2O

செயல் முறைச் சுருக்கம் (**flow-sheet**)

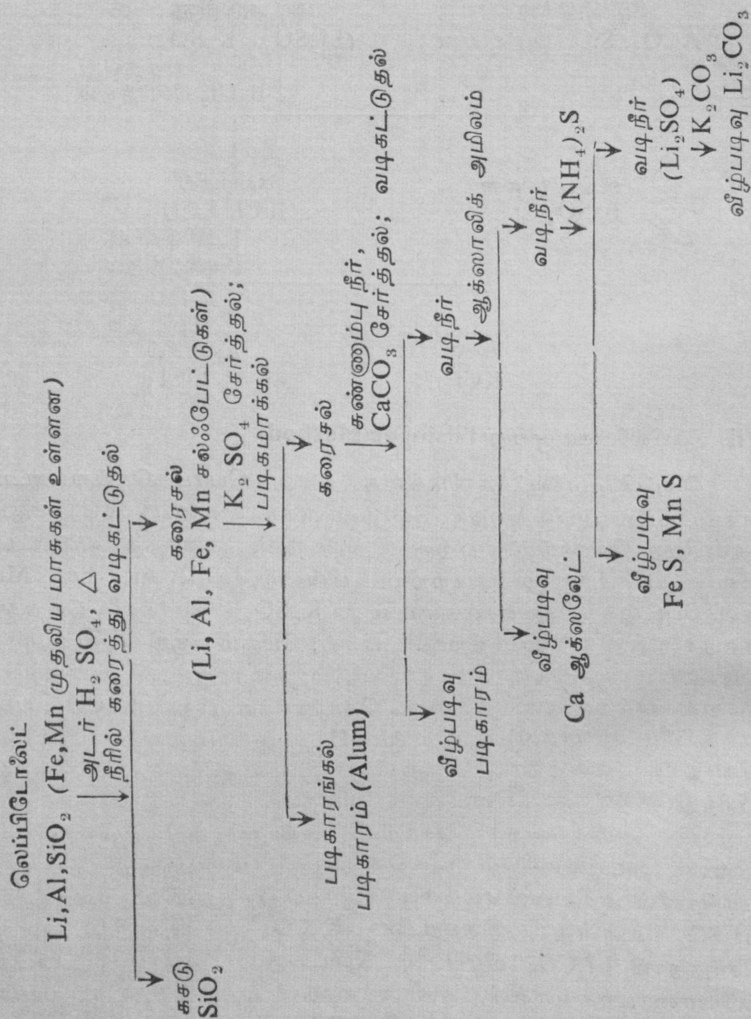
சிலிக்கேட் கனிமங்கள் (லெப்பிடோலைட்)



(ii) ஃபில்சிங்கர் முறை(**Filsinger Method**)

லெப்பிடோலைட் கனிமத்தை நன்கு பொடி செய்து அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து அக்கலவையை 340^0C-க்குச் சூடேற்ற வேண்டும். பிறகு இதனை நீரில் கரைத்து வடிகட்ட வேண்டும். SiO_2-ஐ அகற்றிய பின்னர், Li, Ai, Fe, Mn சல்ஃபேட்டுக் கரைசல்களுடன் K_2SO_4 சேர்க்கப்படுகிறது. கரைசலை சிறிது நேரம் நிற்கவிட்டால், பெரும் பகுதி பொட்டாஷ் படிகாரப் படிகங்களாகத் தங்கிவிடும்; கரைசலுடன் சுண்ணும்பு நீரைச் சேர்த்து கார நிலைக்குக் கொணர்ந்த பிறகு $CaCO_3$, புதிதாக வீழ்படிவாக்கப்பட்ட $Al(OH)_3$ ஆகியவற்றைச் சேர்த்து கொதிக்க வைத்தால் அலுமினா முழுவதுமே படிகாரமாகப் பிரிந்து விடுகிறது. கிடைக்கும் வடிநீரை அடர்ப்பித்து, ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து சுண்ணும்பை அகற்றலாம். பின்னர் அம்மோனியம் சல்ஃபைடைப் பயன்படுத்தி அயர்ன், மாங்கனீஸ் ஆகியவை சல்ஃபைடுகளாகப் பிரிந்துவிடும் வடிநீரில் Li_2SO_4 உள்ளது; இதனுடன் K_2CO_3-ஐப் போதிய அளவு சேர்த்தால் Li_2CO_3 வீழ்படிவு கிடைக்கும். கார்பனேட்டைக் குளோரைடாக மாற்றி, தனி அல்கஹால் மற்றும் ஈதரைப் பயன்படுத்தித் தூய LiCl-ஐப் பிரித்தெடுக்கலாம்.

செயல்முறைச் சுருக்கம்:



2. பாஸ்ஃபேட் கனிமங்களிலிருந்து

நன்குபொடி செய்யப்பட்ட கனிமத்தை அடர் HCl-அமிலத்தில் கரைக்க வேண்டும். கிடைக்கும் பாஸ்ஃபாரிக் அமிலம் ஃபெர்ரிக் குளோரைடைப் பயன்படுத்தி வீழ்படிவாக அகற்றப்படுகிறது. வடிநீரில் உள்ள Li, Na, Mn உப்புக்கள் உலரும்வரை ஆவியாக்கப்படுகின்றன. இவற்றுடன் வெந்நீரைச் சேர்த்தால் Mn, Li-குளோரைடுகள் மட்டும் கரைகின்றன. பேரியம் சல்ஃபைடு சேர்த்தால் மாங்கனீஸ் (சல்ஃபைடாக) வீழ்படிவாகிறது; மிகுதியாயுள்ள பேரியத்தை சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்துக் கரைசலை ஆவியாக்கினுல் லித்தியம் ஆக்ஸலேட் உண்டாகிறது. இதனைப் பிரித்தெடுத்து சூடேற்றினுல் லித்தியம் கார்பனேட் கிடைக்கிறது. இதனை HCl-அமிலத்தைச் சேர்த்து LiCl-ஆக மாற்றலாம். முன்புபோல் பிரிடினைப் பயன்படுத்தி தூய LiCl பெற-முடியும்.

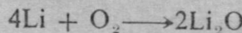
II லித்தியம் குளோரைடை மின்னுற் பகுத்தல்

உருகிய லித்தியம் குளோரைடும், பொட்டாசியம் குளோரைடும் (LiCl+KCl) சம அளவில் சேர்ந்துள்ள கலவையை 450°C வெப்ப நிலையில் பீங்கான் மூசையிலிட்டு கிராஃபைட் நேர்மின் முனையும், எஃகு எதிர்மின் முனையும் கொண்டு, மின்னுற் பகுத்தால், லித்தியம் பிரிந்து எதிர்மின் முனையில் எழுகிறது. கிடைக்கும் தூய உலோகம் ஈரமற்ற ஈதர், கெரோசின் போன்ற கரிம திரவங்களில் சேமித்து வைக்கப்படுகிறது.

4-14. பண்புகள் இயல்பியல் பண்புகள்

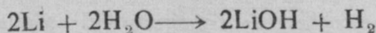
லித்தியம் வெள்ளி போன்ற வெண்ணிறமுடைய உலோகமாகும். மற்ற கார உலோகங்களைவிடக் கடினமானது; ஆனுல் லெட்டைக் காட்டிலும் மென்மையானது. இது மற்றெல்லா உலோகங்களையும்விடக் குறைந்த ஒப்பு அடர்த்தி (0·534) உடையதாகும். இதனைக் கம்பியாக இழுக்கலாம்; மெல்லிய தகடுகளாகத் தட்டலாம். இது ஒரு சிறந்த வெப்ப, மின் கடத்தியாகும். லித்தியமும், அதன் சேர்மங்களும் புன்சன் சுடருக்குக் கருஞ்சிவப்பு நிறத்தைத் தருகின்றன. இது பல உலோகங்களுடன் சேர்ந்து உலோகக் கலவைகளையும் பாதரசத்துடன் ரசக் கலவையையும் (amalgam) தருகிறது.

வேதிப் பண்புகள்: *(1)* இவ்வுலோகம் உலர்ந்த காற்றினுல் பாதிக்கப்படுவதில்லை; ஆனுல் ஈரக்காற்றில் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையும். இதனை 180^0-க்குச் சூடேற்றினுல் எரிந்து Li_2O உண்டாகிறது; (சிறிதளவு Li_2O_2-ஆகவும் மாறுகிறது):



$$4Li + O_2 \longrightarrow 2Li_2O$$

(2) நீருடன் மெதுவாக வினைப்பட்டு ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றுகிறது:



$$2Li + 2H_2O \longrightarrow 2LiOH + H_2$$

(3) சூடேற்றப்பட்ட நிலையில் இவ்வுலோகம் H_2, C, N_2, S மற்றும் ஹாலஜன்களுடன் வினைபுரிந்து இரு தனிம சேர்மங்களை உண்டாக்குகிறது.

(4) மற்ற நேர்மின்னேற்ற உலோகங்களைப் போலவே லித்தியமும் அம்மோனியா திரவத்திலும், பல்வேறு அமீன்களிலும் கரைந்து நீல நிறக் கரைசல்களைக் கொடுக்கிறது; இவை மின் கடத்தும் தன்மையுடையன.

லித்தியத்தின் வினைகளைக் கீழ்க்காணும் அட்டவணையில் காணலாம்:

	வினைப்பொருள்.	விளை பொருள்கள்.
(1)	ஆக்ஸிஜன், 100°	Li_2O
(2)	நீர், 25°-ல்	LiOH, H_2
(3)	ஹைட்ரஜன், 700—800°	LiH
(4)	நைட்ரஜன் 25—200°	Li_3N
(5)	அம்மோனியா (நீர்மம்); சில அமீன்கள்	நீலக் கரைசல்கள்; வினைவேக மாற்றிகளால் (Fe) சிதைவுற்று அமைடு $LiNH_2$. இதனை சூடேற்றினல் இமைடு LiNH.
(6)	அலோகங்கள்; சூடேற்றுதல்	Li_2C_2, Li_2S, Li_3P முதலியன.
(7)	அல்கஹால்கள்..................	அல்காக்ஸைடுகள், (ROLi), H_2
(8)	அல்கைல் (அ) அரைல் ஹாலைடுகள் (பெட்ரோல் (அ) ஈதரில்)	கரிம லித்தியம் சேர்மங்கள், RLi.

4-15. பயன்கள் (தொழிலியல்)

(1) இது உலோகக் கலவைகளில் பயன்படுகிறது. மெக்னீஷியத்தின் இழுவிசைத் திறனையும், அரிமானத் தடையையும் அதிகரிக்கச் செய்ய இது உதவுகிறது. Li–Mg, Li–Pb போன்ற உலோகக் கலவைகள் சிறப்புப் பண்புகளை உடையவை.

(2) உலோகவியலில் இதனை ஆக்ஸிஜனை அகற்றவும் (deoxidiser), தூய்மைப் படுத்துவதற்கும் பயன்படுத்தலாம். காப்பருடன் இதனைச் சேர்த்தால் ஆக்ஸிஜனை எடுத்துக் கொண்டு காப்பரின் மேற்பரப்பைச் செம்மையாக்குகிறது.

(3) லித்தியம் உப்புக்கள் (பை-கார்பனே, சாலி சிலேட், பென்ஸோயேட், சிட்ரேட், ஹாலைடுகள்...) மருந்துகளாகப் பயன்படுகின்றன.

(4) லித்தியம் சுடருக்கு நிறமூட்டும் இயல்புடையாதலால் லித்தியம் குளோரைடு வானவெடிக் கலையில் பயன்படுகிறது.

(5) லித்தியம் குளோரைடு குளிர் சாதன கருவிகளில் பயன்படுகிறது.

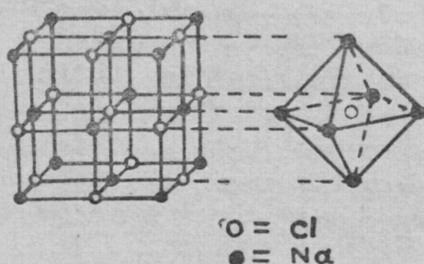
(6) இணைத்தல், பற்றவைத்தல் ஆகியவற்றிற்கு (எனுமல் தொழிலில்) பயன்படும் இளக்கிகளில் லித்தியன் ஃபுளூரைடு பயன்படுகிறது.

(7) உராய்வு காப்புப் பொருள்கள் (lubricants) செய்வதில் லித்தியம் ஹைட்ராக்ஸைடு பயன்படுகிறது. இவை மிகக் குளிர்ந்த அல்லது வெப்பமான கால நிலைகளிலும் உறையாமலும், உருகாமலும் செயல்படுகின்றன. லித்தியம் மசகிடப்பட்ட இராணுவ டாங்குகள், வான ஊர்திகள் உலகின் எப்பகுதியிலும் திறம்பட இயங்க முடியும்.

(8) லித்தியம் தொழில் துறையில் அண்மையில்தான் அறிமுகப்படுத்தப்பட்டதெனினும் அணு வெப்பாற்றல் (thermo nuclear energy) தொடர்பு சார்ந்த முறைகளில் பயன்படத் தகக்தாகும்: ஏவுகணைகளை (rockets) இயக்கும் உயர்ஆற்றல் எரிபொருள்கள் செய்வதில் முக்கியமான கூறுகப் பயன்படுகிறது.

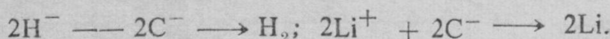
4-16. லித்தியத்தின் சேர்மங்கள்

1. லித்தியம் ஹைட்ரைடு (**LiH**) : செஞ்சூட்டில் லித்தியம் எளிதில் ஹைட்ரஜனுடன் வினைப்பட்டு ஹைட்ரைடு உண்டாகிறது. இது வெண்மையான படிக வடிவுடைய திண்மமாகும். இது சோடியம் குளோரைடு உள்ளமைப்புடையது (படம். 24).



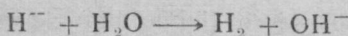
படம் 24. சோடியம் குளோரைடின் உள்ளமைப்பு

கார உலோகத் தொடரில் இந்த ஹைட்ரைடே மிகுந்த நிலைத் தன்மையுடையது. இதன் உருகு நிலை 688°C. உருகிய நிலையில் இது மின்கடத்தும் இயல்புடையது; மின்னாற்பகுத்தால் உலோகம் எதிர்மின் முனையிலும், ஹைட்ரஜன் நேர்மின் முனையிலும் வெளிப்படுகின்றன.



$$2H^- - 2C^- \longrightarrow H_2;\ 2Li^+ + 2C^- \longrightarrow 2Li.$$

இதில் ஹைட்ரஜன் H− அயனியாக உள்ளது. இது நீருடன் வினைப்பட்டு ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றுகிறது:



$$H^- + H_2O \longrightarrow H_2 + OH^-$$

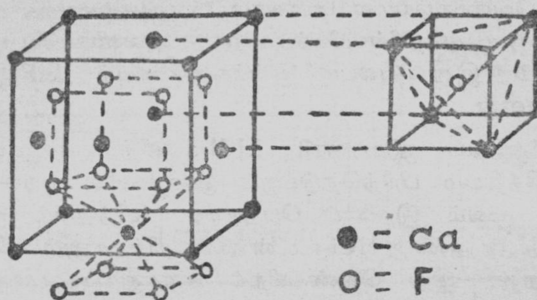
ஈதர் கரைசலில் லித்தியம் ஹைட்ரைடும் அலுமினியம் குளோரைடும் வினைபுரிந்து லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு, $Li\,Al\,H_4$, உண்டாகிறது.



$$4LiH + AlCl_3 \longrightarrow LiAl\,H_4 + 3LiCl$$

லித்தியம் அலுமினோஹைட்ரைடு வெண்ணிறத் திண்மமாகும்; பல கரிம வினைகளில் ஒடுக்கியாக இது பயன்படுத்தப்படுகிறது.

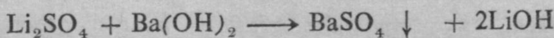
2. லித்தியம் ஆக்ஸைடு **Li_2O**: இது உலோகத்தைக் காற்றில் எரித்தோ, அதன் கார்பனேட், ஹைட்ராக்ஸைடு, நைட்ரேட் ஆகியவற்றில் ஏதாவதொன்றைச் சூடேற்றியோ தயாரிக்கப் படுகிறது. (ஹைட்ரஜன் உள்ள சூழ்நிலையில் சூடேற்றி Li_2O_2 சிறிதளவு உண்டாவதைத் தவிர்க்கலாம்). இது வெண்ணிறத் திண்மமாகும்; இதன் உருகு நிலை 1700° இது நீருடன் வினைப்பட்டு Li OH உண்டாகிறது. இது ஃபுளூரைட், CaF_2, உள்ளமைப்பைக் கொண்டுள்ளது (படம். 25).



படம் 25. ஃபுளூரைட்டின் உள்ளமைப்பு

3. லித்தியம் பெராக்ஸைடு **Li_2O_2**: ஆல்கஹாலிலுள்ள ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடுடன் லித்தியம் ஹைட்ராக்ஸைடு வினைப்பட்டு $Li_2O_2 . H_2O_2 . 3H_2O$ என்ற சேர்மம் உண்டாகிறது. இதனை P_2O_5-ன் மேல் உலர்த்தினுல் நீரற்ற பெராக்ஸைடு கிடைக்கிறது. இது வெண்ணிறப் பொருளாகும்.

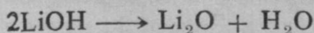
4. லித்தியம் ஹைட்ராக்ஸைடு, **LiOH**: லித்தியம் ஆக்ஸைடை நீரில் கரைத்து ஹைட்ராக்ஸைடைப் பெறலாம். லித்தியம் சல்ஃபேட்டுடன் பேரைட்டா நீர் (Baryta water) வினைபுரிந்தும் இந்த ஹைட்ராக்ஸைடு உண்டாகிறது.



$$Li_2SO_4 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaSO_4 \downarrow + 2LiOH$$

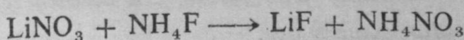
வீழ்படிவை அகற்றிய பின்னர் கரைசலை வெள்ளிப் பாண்டத்தில் ஆவியாக்கினுல் $LiOH . H_2O$ படிகங்கள் கிடைக்கும். இவற்றை ஹைட்ரஜன் முன்னிலையில் சூடேற்றினுல் நீரற்ற LiOH கிடைக்கும்.

இது சிறிது நீர்உருஞ்சும் தன்மையுள்ளது. இதனை உருகு நிலைக்கு (445°) மேல் சூடேற்றினுல் சிதைவடையும்:



$$2LiOH \longrightarrow Li_2O + H_2O$$

5. லித்தியம் ஃபுளூரைடு **LiF**: நீரில் கரையும் லித்தியம் உப்புக் கரைசலோடு NH_4F சேர்த்தால் இது வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது:

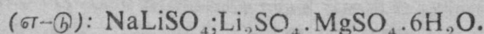


$$LiNO_3 + NH_4F \longrightarrow LiF + NH_4NO_3$$

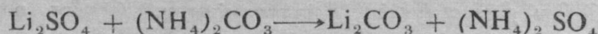
இது வெண்மையான கனசதுரப் படிகங்களாக உள்ளது. (உ.நி. 842°) இது நீரில் மிகக்குறைந்த அளவிலேயே கரையும். ஆவிநிலையில் இது பலபடி மூலக்கூறுகளையும் $[LiF]_2$, $[LiF]_3$ கொண்டுள்ளது.

6. லித்தியம் குளோரைடு **LiCl** : லித்தியக் கனிமங்களிலிருந்து லித்தியம் பிரித்தெடுக்கும் முறைகளில் கூறப்பட்டுள்ள முறைகள் மூலம் இதனைப் பெறலாம். லித்தியம் உலோகம் குளோரினுடன் அல்லது HCl-உடன் வினைபுரிந்தாலும் குளோரைடு உண்டாகிறது. இது வெண்ணிறக் கனசதுரப் படிகங்களாக உள்ளது (உ. நி. 614°). இது நீரில் நன்கு கரையக் கூடியது. (இதன் கரைதிறன் 0°-ல் 67 கி; 20°-ல் 78·5 கி). இது சரிமக் கரைப்பான்களிலும் கரையும். அப்பொழுது $LiCl.3CH_3OH$, $LiCl.4C_2H_5OH$ போன்ற சேர்மங்களும் உண்டாகின்றன. லித்தியம் குளோரைடு அம்மோனியாவில் கரைந்து $LiCl.NH_3$, $LiCl.2NH_3$, $LiCl\ 3NH_3$, $LiCl.4NH_3$ போன்ற சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது. இரு தனிமக் கலவைகளில் LiCl. RbCl, LiCl. CsCl போன்ற சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன என்பதற்கான அறிகுறிகள் தோன்றுகின்றன.

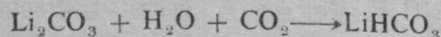
7. லித்தியம் சல்ஃபேட், **Li_2SO_4**: லித்தியத்தை அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்தோ, லித்தியம் கார்பனேட் அல்லது ஹைட்ராக்ஸைடை நீர்த்த H_2SO_4 அமிலத்தில் கரைத்தோ $Li_2SO_4.H_2O$ பெறலாம். இது நீரில் கரையக்கூடிய வெண்மையான திண்மமாகும். மற்ற கார உலோக சல்ஃபேட்டுகளுடனும் மெக்னீஷியம் சல்ஃபேட்டுடனும் சேர்ந்து இரட்டை சல்ஃபேட்டுகளைக் கொடுக்கிறது:


(எ-டு): $NaLiSO_4; Li_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$.

8. லித்தியம் கார்பனேட், **Li_2CO_3**: ஒரு லித்தியம் உப்புக் கரைசலுடன் மிகுதியான அம்மோனியம் கார்பனேட்டைச் சேர்த்தால் Li_2CO_3 வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது.


$$Li_2SO_4 + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow Li_2CO_3 + (NH_4)_2\ SO_4$$

Li_2CO_3-ஐத் தூயதாக்க வேண்டுமானால், அதனுடன் நீரைச் சேர்த்து அதன் வழியே CO_2 செலுத்த வேண்டும். கரைசலில் லித்தியம் பை-கார்பனேட் உண்டாகிறது; இக்கரைசல் ''லித்தியா நீர்''(lithia Water) எனப்படும்.


$$Li_2CO_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow LiHCO_3$$

இக் கரைசலைச் சூடேற்றினால் கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு வெளியேற்றப்பட்டு Li_2CO_3 வீழ்படிவாகிறது.

இது வெண்மையான தூளாகும். இதனை ஒரு சரிவு அச்சுத் தொகுதி (Mono clinic system) படிகங்களாகவும் பெறலாம். இது நீரில் மிகச் சிறிதளவே கரையும். இதன் கரைதிறனாவது:

வெப்பநிலை	0°	20°	30°	50°	100°
கரைதிறன்	1·52	1·31	1·24	1·07	0·71

இதன் உருகுநிலை 723°C ஆகும். இதனைச் சூடேற்றினால் உருகு முன்பே சிதைவுற்று Li_2O-ஐக் கொடுக்கிறது.

9. லித்தியம் நைட்ரேட், $LiNO_3$: லித்தியம் கார்பனேட் அல்லது ஆக்ஸைடை நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்து இதனைப் பெறலாம். இது வெண்ணிறமுடைய முப்பட்டைத் தொகுதி அமைப்புடைய படிகங்களாக (trigonal crystals) கிடைக்கிறது. இதன் உருகு நிலை 264°C. இது நீரிலும் ஆல்கஹாலிலும் கரையும். $LiNO_3$ $3H_2O$ படிக நீருடைய உப்பாகும். இதன் கரைதிறன் 19.05°-ல் 100 கி. கரைசலில் 40.4 கி. ஆகும். அம்மோனியா திரவத்தில் இது லித்தியம் டெட்ரா—அமினோ நைட்ரேட்டைத், $LiNO_3 . {}^4NH_3$, தருகிறது.

10. லித்தியம் பாஸ்ஃபேட், Li_3PO_4: லித்தியம் கார்பனேட்டுடன் பாஸ்ஃபாரிக் அமிலம் வினைபுரிந்து Li_3PO_4 உண்டாகிறது. இது வெண்மையான திண்மமாகும்; நீரில் சிறிதளவே கரையக் கூடியது. (18°C-ல் 100 கி. நீரில் 0.034 கி. கரையும்).

11. கரிம லித்தியம் சேர்மங்கள்: தொழில் துறைகளிலும், ஆய்வுக்கூடத்திலும் லித்தியத்தின் முக்கிய பயன், கரிம லித்திய சேர்மங்கள் (organo lithium compounds) தயாரிக்க அது பயன் படுவதே ஆகும். இவை பயன் மிக்கவை; இவை பல்வேறு வினை களிலும் கிரிக்னார்டு வினை பொருள்களை ஒத்துள்ளன. பென்ஸீன் அல்லது பெட்ரோலியத்தில் அல்க்கைல் (அல்லது) அரைல் குளோ ரைடுடன் லித்தியம் வினைபுரிந்து இவை தயாரிக்கப்படுகின்றன:

$C_2H_5Cl + 2Li \longrightarrow C_2H_5Li + LiCl$ இச் சேர்மங்கள் ஆக்ஸிஜ னுடன் விரைவில் வினை புரிகின்றன; காற்றில் அல்லது நீரில் தாமாகவே தீப்பற்றிக் கொள்ளும் தன்மையுடையவை. ஆனால் LiBr மற்றும் LiI அல்க்கைல்களுடன் (alkyls) உண் டாக்கும் திண்ம அணைவுச் சேர்மங்கள் RLi (Lix) 1-6, காற்றில்

சில லித்தியம் சேர்மங்களும் அவற்றின் பண்புகளும்:

சேர்மம்.	நியம், வடிவம்.	உருகு நிலை	கரைதிறன்.
லித்தியம்	வெள்ளி போன்ற வெண்ணிறம், மென்மையான உலோகம்	179	அம்மோனியா திரவம், சில அமீன்களில் கரைதல்
LiH	வெண் படிகங்கள் (NaCl அமைப்பு)	688	நீரில் கரைந்து LiOH ஈதர், ஹைட்ரோகார்பன்களில் கரையாது
Li_2O	வெண்மையான திண்மம் (CaF_2 அமைப்பு)	1700	நீரில் கரைந்து LiOH
LiOH	வெண்ணிறம், நாற்பட்டை படிகங்கள் (tetragonal)	450	கரையும் (20°-ல் 100 கி. நீரில் 12·8 கி.)
LiF	வெண்ணிற, கனசதுரப் படிகங்கள்	842	மிகக் குறைவு (18°-ல் 100 கி. நீரில் 0·27 கி.)
LiCl	வெண்ணிற, கனசதுரப் படிகங்கள்	614	நீரில் கரைதிறன் அதிகம்
Li_2CO_3	வெண்ணிற ஒரு சரிவு அச்சு (Mono clinic) உடைய படிகங்கள்	723	குறைவு (0°-ல் 100 கி. நீரில் 1·5 கி).
$LiNO_3$	வெண்ணிற, முப்பட்டைப் படிகங்கள் (trigonal)	264	நன்கு கரையும் (0°-ல் 100 கி. நீரில் 55·7 கி.).
$LiClO_4$	வெண்ணிற, சாய்சதுரப் படிகங்கள் (Rhombic)	236	நன்கு கரையும்
$LiCH_3$	வெண்ணிற படிகங்கள்	——	கரையாது
LiC_2H_5	நிறமற்றப் படிகங்கள்	90	பென்ஸீனில் கரையும்
LiC_6H_5	நிறமற்ற தூள்	——	பென்ஸீனில் சிறிது கரையும்

நிலையாகவுள்ள திண்மங்களாகும். ஹைட்ரோ கார்பன்கள் அல்லது முன்முனைவுற்ற கரைப்பான்களில் கரைதல், மிக எளிதில் ஆவியாதல் ஆகிய சகபிணைப்புச் சேர்மங்களுக்குரிய பண்புகளைப் பெற்றுள்ளன. இவை பெரும்பாலும் நீர்மங்கள் அல்லது குறைந்த உருகு நிலையுடைய திண்மங்களாகும். மூலக் கூறுகளின் இணக்கம் (Molecular Association) இவற்றினுடைய உள்ளமைப்பின் சிறப்பாகும். எடுத்துக்காட்டாக, படிக வடிவுடைய ஈதைல் லித்தியம், $(C_2H_5Li)_4$ நான்கு மூலக் கூறுகளின் இணக்கத்தால் ஆனதாகும்.

4-17. பகுப்பாய்வு

1. தனிமத்தைக் கண்டறியும் பண்பறி பகுப்பாய்வு :

(i) லித்தியம் உப்புக்கள் புன்சன் சுடருக்கு கருஞ்சிவப்பு (Scarlet red) நிறத்தைத் தருகின்றன.

(ii) சிறுதளவு ஃபெர்ரிக் பெர்-அயோடேட்டுடன் $[Fe(IO_4)_3]$ லித்தியம் உப்பு வெண்ணிற வீழ்படிவைக் கொடுக்கும்.

(iii) அம்மோனியம் ஃபுளூரைடுக் கரைசலுடன் லித்தியம் உப்புக் கரைசல் பசை போன்ற வெண்ணிற வீழ்படிவைத் தருகிறது.

2. எடையறி பகுப்பாய்வு: லித்தியம், லித்தியம் அலுமினேட்டாக மாற்றப்பட்டு எடையறி பகுப்பாய்வில் எடை கண்டுபிடிக்கப் படுகிறது.

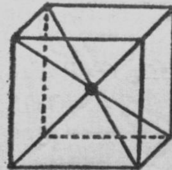
அமில நிலையில் லித்திய உப்புக் கரைசலுடன் சோடியம் அலுமினேட் கரைசலைச் சேர்த்து பின்னர் கரைசல் முழுவதையும் கார நிலைக்கு சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலைச் சேர்த்து மாற்றும் பொழுது லித்தியம் அலுமினேட் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இவ்வீழ்படிவை வடிகட்டி 500-550°C-க்கு நன்கு சூடேற்றிக் கிடைக்கும் திண்மத்தின் $(2Li_2O \cdot 5Al_2O_3)$ எடையைக் கண்டுபிடித்தால், லித்தியத்தின் எடையை, மேற்கூறிய திண்மத்தின் எடையிலிருந்து கணக்கிட்டு அறியலாம்.

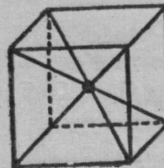
4 (b). ருபீடியமும் சீஸியமும்
(Rubidium, Caesium)

4-18. வரலாறு

1890-ம் ஆண்டில், புன்சன், கிர்ச்சாஃப் ஆகியோர் 40 டன்கள் கனிமநீர்களை எடுத்து ஆவியாக்கி, பின்னர் அம்மோனியம் கார்பனேட் சேர்த்து, லித்தியா, காரமண் உலோகங்களைப் பிரிப்பது போன்ற ஆராய்ச்சிகளில் ஈடுபட்டிருந்தனர். மேற் கூறிய ஆய்வுகளில் கிடைத்த வடிநீரின் நிறநிரலில் லித்தியம், சோடியம் மற்றும் பொட்டாசியத்திற்கான கோடுகளுடன் கூடவே இரண்டு பிரகாசமான நீலநிறக்கோடுகள் (ஸ்ட்ரான்ஷியத்திற்குரிய கோடுகளின் அருகில்) தென்பட்டன. இக்கோடுகள் ஒரு புதிய கார உலோகத்திற்குரியவை எனக் கருதினர். எனவே அந்த கார உலோகத்திற்கு சீஸியம் (caesium) எனப் பெயரிடப்பட்டது (caesium என்ற சொல்லுக்கு "வானத்தின் நீலநிறம்" எனப் பொருளாகும்).

மேற்கூறிய இரு வேதியியல் நிபுணர்களும் லெப்பிடோலைட் என்ற கனிமத்திலிருந்து கார உலோகங்களைப் பிரித்தெடுக்கும் போது கசடின் நிறநிரலில் இரண்டு கருஞ்சிவப்புக் கோடுகளை (ஸ்ட்ரான்ஷியத்திற்கும் பொட்டாசியத்திற்கும் உரிய கோடுகளுக்கும் இடையே)த் தருவதைக் கண்டனர். இந்த இரு கருஞ் சிவப்புக் கோடுகள் அதுவரையிலும் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட எத்தனிமத்திற்கும் உரியதாக இல்லை; எனவே இக்கோடுகளுக்குரிய புதியத் தனிமத்திற்கு ருபீடியம் (Rubidium) என்ற பெயர் வழங்கினர் [Rubidius என்ற இலத்தீன் சொல்லுக்கு ''ஆழ்ந்த சிவப்பு'' என்பது பொருள்].

அணு எண்	37		85·47	அணு எடை எண்
அடர்த்தி கி/மி.லி.	1·53		1	ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை
உருகு நிலை,—°C	39	**Rb**	0.8	எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
கொதி நிலை,—°C	700	ருபீடியம்	4·18	அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	[Kr] $5s.^1$	 **b. c. c.**		படிகக் கூட்டமைப்பு

அணு எண்	**55·**		132.91	அணு எடை எண்
அடர்த்தி கி/மி லி.	1·90.		1	ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை
உருகுநிலை,—°C	28·5	**Cs**	0.7	எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
கொதிநிலை,—°C	670.	சிஸியம்	3·9	அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்
எலெக்ட்ராடன் அமைப்பு	[Xe] $6s.^1$	 **b. c. c.**		படிகக் கூட்டமைப்பு

4-19. தோற்றம்

இயற்கையில் இவ்வுலோகங்கள் தனிநிலையில் கிடைப்பதில்லை. ஆனல் இவற்றின் சேர்மங்கள் பரவலாகக் காணப்படுகின்றன.

இவ்வுலோகங்களின் முக்கியத் தாதுக்களாவன:

(1) கார்னலைட், (Carnalite)......பொட்டாசியத்தைப் பிரித்தெடுத்த பின்னர். ருபீடியம் கார்னலைட், $RbCl.MgCl_2\ 6H_2O$ சீஸியம் கார்னலைட், $CsCl, MgCl_2\ 6H_2O$

(2) லெப்பிடோலைட், (Lepidolite)

(அ) லித்தியம் மைக்கா.. $K_4Li_4\ (AlFe)_3.Al_4(SiO_8).(SiO_4)_3$ (0.25—0.75% Rb & Cs).

(3) பொல்லுசைட், (Pollucite)...சீஸியம் அலுமினியம் சிலிக்கேட், $H_2O.2Cs_2O.2Al_2O_3.9SiO_3$ (34% Cs_2O)

4-20. பிரித்தெடுத்தல்

(1) லெப்பிடோலைட்டிலிருந்து ருபீடியம், சீஸியம் ஆகியவற்றைப் பிரித்தெடுத்தல்: ஒரு பிளாட்டினக் கிண்ணத்தில் லெப்பிடோலைட் கனிமத்தூளுடன் அதே அளவு ஃப்ளூர்ஸ்பார் (fluorospar) கலந்து பின்னர் அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலம் சேர்த்து நன்கு கலக்க வேண்டும். சிலிக்கான் ஃளூரைடு முதலியனவற்றின் புகைகள் வெளியேறிய பின்னர் கலவை உலரும்வரை நன்கு காய்ச்சப் படுகிறது. தங்கியுள்ள எச்சத்தை வெந்நீரில் கரைத்து கரைசலை அடர்ப்பிக்க வேண்டும். வீழ்படிவாகும் கால்சியம் சல்ஃபேட் கரைசலிலிருந்து வடிகட்டி அகற்றப் படுகிறது. வடிநீருடன் தெவிட்டும் அளவு அம்மோனியம் படிகாரக் கரைசலைச் சேர்த்து அதனைச் சிறிதுநேரம் வைத்திருக்க வேண்டும். அப்பொழுது பொட்டாசியம், ருபீடியம், மற்றும் சீஸியம் படிகாரங்களும் லித்தியம் உப்புக்களும் கலவைப் படிகங்களை (mixed crystals)த் தருகின்றன. இவற்றை நீரில் கரைத்து மீண்டும் படிகமாக்குதல் மூலம் பொட்டாசியம், லித்தியம் ஆகியவை படிகங்களிலிருந்து நீக்கப் படுகின்றன. தனி ஆல்காஹாலைப் பயன்படுத்தி லித்தியம் குளோரைடை மற்றக் குளோரைடுகளிலிருந்து அகற்ற முடியும்.

(2) கார்னலைட்டிலிருந்து ருபீடியம், சீஸியம் ஆகியவற்றைப் பிரித்தல்: கார்னலைட் ($KCl\ HgCl_2.6H_2O$) கனிமத்திலிருந்து பொட்டாசியம் குளோரைடைப் பிரித்தெடுத்த பின்னுள்ள மூலக் கரைசலிலிருந்து (mother liquar) ருபீடியம், சீஸியம் ஆகியவற்றைப் பெறலாம். மூலக்கரைசலில் ருபீடியம், கார்னலைட், $RbCl\ MgCl_2.6H_2O$, சீஸியம் கார்னலைட், $CsCl.MgCl_2.6H_2O$,

ஆகியவை அடங்கியுள்ளன. இக்கரைசலுடன் அலுமினியம் சல்ஃபேட்டைச் சேர்த்தால் ருபீடியம், சீஸியம் படிகாரங்கள் உண்டாகின்றன. இவை கரைதிறன்களில் வேறுபடுவதால் இவற்றைப் பின்ன படிகமாக்கல் மூலம் பிரித்தெடுக்கலாம்.

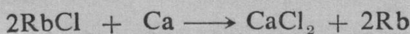
(3) கடல் நீரிலிருந்து

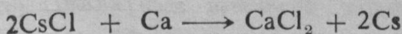
கடல் நீரிலிருந்து சோடியத்தைப் படிகமாக்குதல் மூலம் அகற்றிய பின்னர் எஞ்சியுள்ள மூலக் கரைசலில் ருபீடியமும் சீஸியமும் சிறு அளவுகளில் அடங்கியுள்ளன. இவற்றைப் பிரித்தெடுக்கலாம்.

உலோகங்களைத் தயாரித்தல்

(1) ருபீடியத்தையும் சீஸியத்யையும் மின் பகுப்பு முறையைக் கையாண்டு அவற்றின் சில உருகிய உப்புக்களிலிருந்து தயாரிக்கலாம். புன்சன் என்பவர் உருகிய ருபீடியம் குளோரைடை மின்னாற் பகுத்தபோது ருபீடியம் ஹைட்ரைடு உண்டானது; ருபீடியம் கிடைக்கவில்லை. செட்டர்பெர்க் (Setterberg) என்பவர் உருகிய சீஸியம், பேரியம் சயனைடுகளின் கலவையை மின்னாற் பகுத்து சீஸியத்தைத் தயாரித்தார். பேரியம் சயனைடு; கலவை எளிதில் உருகுவதற்கு உதவுகிறது.

(2) ஒரு கெட்டிக் கண்ணாடிக் குழாயை வெற்றிடமாக்கி அதில் ருபீடியம் குளோரைடுடன் கால்சியம் உலோகத்தைச் சேர்த்து சூடேற்ற வேண்டும். 400^0–500^0 வெப்ப நிலையில் வினை துவங்கி உண்டாகின்ற வெப்பம் உலோகத்தை ஆவியாக்கி குழாயின் குளிர்ந்த பாகங்களில் படியச் செய்கிறது.


$$2RbCl + Ca \longrightarrow CaCl_2 + 2Rb$$

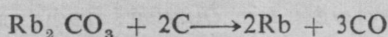

$$2CsCl + Ca \longrightarrow CaCl_2 + 2Cs$$

(3) ருபீடியம் மற்றும் சீஸியத்தின் குளோரைடுகள் மெக்னீஷியத்துடன் சூடேற்றும்போது அரைகுறையாக உலோக நிலைக்கு ஒடுக்கப்படுகின்றன. ருபீடியத்தின் ஹைட்ராக்ஸைடு அல்லது கார்பனேட் மெக்னீஷியத்துடன் சூடேற்றப்பட்டால் உலோக நிலைக்கு ஒடுக்கப்படுகின்றன. அயர்ன் (இரும்பு) குழாய் ஒன்றில் ஹைட்ரஜனைச் செலுத்தி ஆக்ஸிஜன் நீக்கம் செய்தபின் இந்த ஒடுக்கம் நிறைவேற்றப்படுகிறது.

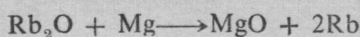
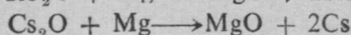
$2CsOH + Mg \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2Cs$ ருபீடியம், சீஸியம் ஆகியவற்றின் கார்பனேட் அல்லது ஹைட்ராக்ஸைடுகளை

அலுமினியம் உலோகம் கொண்டு (சிறிது பொட்டாசியம் ஃபுளூரைடும் சேர்த்து) ஒடுக்கி இவ்வுரு உலோகங்களைத் தயாரிக்கலாம்.

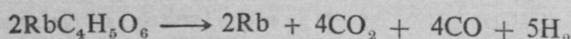
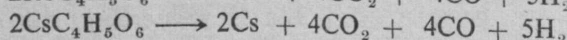
(4) இவ்வுலோகங்களை அவற்றின் ஹைட்ராக்ஸைடு அல்லது கார்பனேட்டுகளுடன் கார்பனைச் சேர்த்து சூடேற்றியும் தயாரிக்கலாம்:


$$Rb_2CO_3 + 2C \longrightarrow 2Rb + 3CO$$

(5) ருபீடியம், சீஸியம் ஆக்ஸைடுகளை மெக்னீஷியத்தைக் கொண்டு ஒடுக்கி உலோகங்களைப்பெறலாம்:


$$Rb_2O + Mg \longrightarrow MgO + 2Rb$$

$$Cs_2O + Mg \longrightarrow MgO + 2Cs$$

(6) ரூபீடியம், சீஸியம் ஆகியவற்றின் டார்ட்டரேட்டுகளைச் சுட்டெரித்து இவ்வுலோகங்களை தூய நிலையில் பெறலாம்.


$$2RbC_4H_5O_6 \longrightarrow 2Rb + 4CO_2 + 4CO + 5H_2$$

$$2CsC_4H_5O_6 \longrightarrow 2Cs + 4CO_2 + 4CO + 5H_2$$

4-21. ருபிடியத்தையும் சீஸியத்தையும் பிரித்தல்

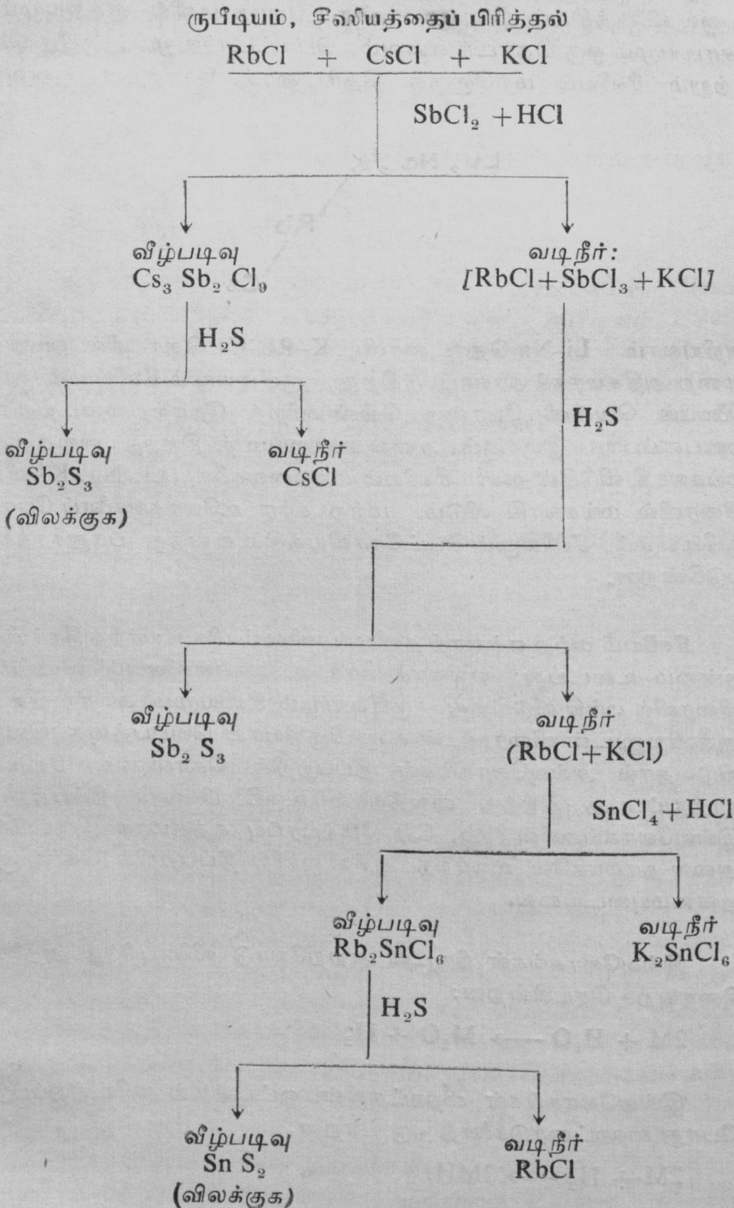
(1) ஆல்காஹாலில் ருபீடியம் கார்பனேட் நன்கு கரையும்; சீஸியம் கார்பனேட் மிகச் சிறிதளவே கரையும். இப்பண்பினைப் பயன்படுத்தி இவ்விரண்டையும் பிரிக்கலாம்.

(2) சிறிதளவே கரையும் இவ்வுலோகங்களுடைய பிளாட்னிக் குளோரைடுகளின் கரைதிறன் வேறுபாட்டைக் கொண்டும் இவற்றைப் பிரிக்கலாம்.

(3) Rb, Cs ஆகியவற்றின் நிறமுள்ள உப்புக்களைப் (எ-டு. பிக்ரேட்டுகள்) பயன்படுத்தி வண்ணப்படிவுப் பிரிகை முறைகளைக் (Chromatographic methods) கொண்டும் பிரிக்கலாம்.

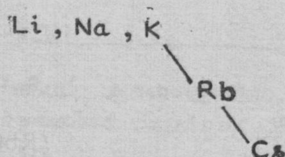
(4) அயனிப் பரிமாற்ற முறைகள் மூலம் கார உலோக அயனிகளைப் பிரிக்கலாம் என அண்மையில் கண்டுபிடிக்கப் பட்டுள்ளது. குளோரைடுகள் வடிவிலுள்ள காரங்களின் நீரியக் கரைசல் உறிஞ்சப்பட்டு, பின்னர் 0.15 N ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைக் கொண்டு கழுவிப்பிரித்தல் (elusion) மூலம் வெவ்வேறு பின்னங்களாகப் பிரிக்கப்படுகிறது. இம்முறையைப் பயன்படுத்தி Na, K, Rb, Cs ஆகிய உலோகங்கள் பிரிக்கப் பட்டுள்ளன.

(5) ருபீடியத்தையும், சீஸியத்தையும் பிரிக்கும் முறையொன்றின் சுருக்கம் கீழே தரப்பட்டுள்ளது.



4-22. பண்புகள்

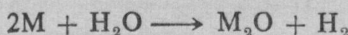
ருபீடியமும் சீஸியமும் பொட்டாசியத்தை ஒத்துள்ளன; ஆனால் வினைத்திறம் மிக்கவை. கார உலோகங்களில் லித்தியமும், சோடியமும் ஒரு தொடர் எனவும், பொட்டாசியமும், ருபீடியம், மற்றும் சீஸியம் மற்றொருத் தொடரைச் சேர்ந்தன எனவும்



அறியலாம். Li–Na தொடரைவிட K–Rb–Cs தொடரில் ஒழுங்கு முறை அதிகமாகக் காணப்படுகிறது. ருபீடியமும் சீஸியமும் தூய நிலையில் வெள்ளி போன்ற வெண்ணிறத் தோற்றமுடையவை. பளபளப்பாக இருக்கும் அவை காற்றுப்படத் திறந்து வைத்தால் மங்கலாகி விடுகின்றன. சீஸியம் மற்றவைகளை (Li, Na, K) விட விரைவில் மங்கலாகி விடும். மற்ற கார உலோகங்களைப் போல ருபீடியமும், சீஸியமும் பெட்ரோலியத்தில் வைத்து பாதுகாக்கப் படுகின்றன.

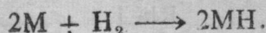
சீஸியம் மற்ற எல்லாத் தனிமங்களிலும் மிக உயர்ந்த நேர்மின் தன்மை உடையது; எல்லாக் கார உலோகங்களையும் விட மிக விரைவில் மங்கி விடுகிறது. ருபீடியமும் சீஸியமும் காற்றிலுள்ள ஆக்ஸிஜனுடன் விரைவுடன் கூடி மிகுதியான வெப்பத்தை வெளி விடுவதால் அவ்வுலோகங்கள் தீப்பற்றிக் கொள்ளும். சீஸியம் காற்றுப்படத் திறந்து வைத்தால் உருகி பின்னர் தீப்பற்றும். இவ்வுலோகங்களின் (Rb, Cs) மேற்பரப்பு சுத்தமாக இருப்பின், அவை தாமாகவே உலர்ந்த ஆக்ஸிஜனில் தீப்பற்றிக் கொள்ளும் தன்மையுடையவை.

இவ்வுலோகங்கள் நீருடன் ஆற்றலோடு வினைபுரிந்து அதனைச் சிதைவுறச் செய்கின்றன:



$$2M + H_2O \longrightarrow M_2O + H_2$$

இவ்வுலோகங்கள் ஹைட்ரஜன் ஓட்டத்தில் சூடேற்றப்படும் போது ஹைட்ரைடுகளைத் தருகின்றன.



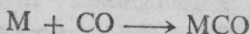
$$2M + H_2 \longrightarrow 2MH.$$

எரியும் உலோகங்களை கார்பன்-டை-யாக்ஸைடு நிரம்பிய ஜாடிக்குள் விட்டால் அவை தொடர்ந்து எரிந்து கார்பனேட்டுகளை உண்டாக்குகின்றன.



$$4M + 3CO_2 \longrightarrow 2\,M_2CO_3 + C$$

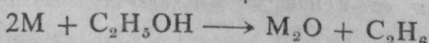
கார்பன் மோனுக்ஸைடில் சூடேற்றப்படும் பொழுது அவற்றின் கார்பனைல்கள் கிடைக்கின்றன.



$$M + CO \longrightarrow MCO$$

ஹாலஜன்களில் இவ்வுலோகங்கள் தாமாகவே தீப்பற்றி எரிந்து ஹாலைடுகளை உண்டாக்குகின்றன. ருபீடியம், சீஸியம் அயோடைடுகள் அயோடினுடன் இணைந்து டிரை-அயோடைகளைத் (RbI_3, CsI_3) தருகின்றன. இச் சேர்மங்களில் உலோகம் மூவிணைத் திறனுடையதாகக் கருதக்கூடாது அணைவு அமிலமான HI_3-யிலிருந்து இச் சேர்மங்கள் பெறப் படுவதாகக் கருதப் படுகின்றன.

கார உலோகங்கள் ஆல்காஹாலுடன் வினைபுரிந்து அவற்றை சிதைவடையச் செய்கின்றன.



$$2M + C_2H_5OH \longrightarrow M_2O + C_2H_6$$

4-23. பயன்கள்

ருபீடியம் தனக்கேயுரிய இரட்டை உப்புக்களை உண்டாக்கு கின்றது. அவை நுண்ணலான வேதியியலில் (micro chemistry) சில பயன்கள் கொண்டுள்ளன. ருபீடியத்தின் சேர்மங்கள் மருந்து களில் பயன்படுகின்றன. அயோடைடு அல்லது புரோமைடு அமைதிப்படுத்தும் மருந்தாகவும் (sedative) துயிலூட்டும் மருந் தாகவும் (hypnotic) பயன்படுகிறது. சல்ஃபேட் பேதி மருந்தாகப் (cathartic) பயனுகிறது. ருபீடிய உப்புக்கள் சில பகுப்பாய்வு முறைகளில் பயன்படுகின்றன.

லெப்பிடோலைட் கனிமத்திலிருந்து பெறப்பட்ட ருபீடியம், சீஸியம் ஆகியவற்றின் கலவை ரேடியோ குழாய்களிலும் ஒளிமின் கலங்களிலும் பயன்படுகிறது. ஒளிமின் கலங்களில் ருபீடியம் அல்லது ஏதேனும் அடிப்படை உலோகத்தின் மீது இவற்றின் ஓர் மூலக் கூற்றளவு அடுக்கு (mono molecular layer) படிய விட வேண்டும். பெருத்த (massive) உலோகங்களைவிட இம்மெல்லிய படலங்களின் ஒளி உமிழ்தல் (photo emission) அதிகமாக உள்ளது. சீஸியமும் அதன் கலவைகளும் ஒளி மின் கலங்களைப் பெருமளவில் தயாரிப்

பதில் பயனுள்ளவைகளாகத் திகழ்கின்றன. இக்கலங்கள் டெலிவிஷன் சினிமாத் தொழில்கள், எண்ணும் சாதனங்கள் (counting devices) போன்றவற்றில் பயன்படுகின்றன. ரேடியோ வெற்றிடக் குழாய்களில் டங்ஸ்ட்டன் இழைகள் மீது மெல்லிய படலமாக சீஸியத்தைப் படிய வைப்பதால் அவற்றின் திறன் (efficiency) அதிகரிக்கிறது.

4-24. சேர்மங்கள்

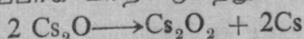
ஹைட்ரைடுகள்: ருபீடியம், சீஸியம் உலோகங்களை ஹைட்ரஜன் ஒட்டத்தில் 300^0-க்கு கீழே சூடேற்றினுல் அவற்றின் ஹைட்ரைடுகள் RbH, CsH உண்டாகின்றன. இவைகள் மீது எதிர்மின் கதிர்கள் பட்டால் இவை நிறமடைகின்றன. இவற்றின் ஒப்படர்த்தி; RbH=2.0, CsH=2.7 இவை அசெட்டிலீனுடன் வினைபுரிகின்றன.

$2RbH + 2C_2H_2 \longrightarrow C_2H_2—C_2Rb_2 + 2H_2$ சீஸியம் ஹைட்ரைடு கார்பன் டை-சல்ஃபைடுடன் வினை புரிகிறது; நைட்ரஜனில் சூடேற்றினுல் சீஸியம் அமைடு (Caesium amide) உண்டாகிறது; இது நீருடன் வினைபுரிந்து அம்மோனியா வெளிவருகிறது. பாஸ்ஃபரஸுடன் சீஸியம் ஹைட்ரைடு வினைபுரிகிறது; உண்டாகும் பொருள் நீருடன் வினைப்பட்டு பாஸ்ஃபின் வாயுவை வெளியிடுகிறது.

ஆக்ஸைடுகள்: இவ்விரு உலோகங்களும் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகின்றன. சீஸியம் உலர்காற்றில் உடனடியாகத் தீப்பற்றுவதால் அதன் ஒரு பகுதி ஆவியாகி மஞ்சள் நிறப்பொருளாக பதங்கமாகிறது. எஞ்சியுள்ள பழுப்பு (அல்லது) மஞ்சள் பகுதி நீருடன் வினை புரியும்போது ஆக்ஸிஜனை வெளியிடுகிறது; இதிலிருந்து அச்சேர்மம்—பெராக்ஸைடு என அறியலாம்.

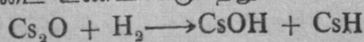
இவ்வுலோகங்கள் ஆக்ஸிஜனுடன் கூடி கீழ்க்கண்ட ஆக்ஸைடுகளைத் தருகின்றன: Rb_2O, Rb_2O_2, Rb_2O_4; Cs_2O, Cs_2O_2 (Cs_2O_3), Cs_2O_4.

(i) சீஸியம் மொனுக்ஸைடு Cs_2O: இச் சேர்மம் ஆரஞ்சு—சிவப்பு, நிறமுடையது; வெப்ப நிலையை உயர்த்தும்போது அது சிவப்பு கருஞ் சிவப்பு என மாறிக்கொண்டே சென்று 150^0—ல் கறுப்பாக மாறிவிடுகிறது 300°—ல் உருகிச் சிதைவுறுகிறது.



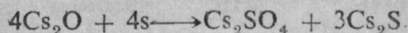
$$2\,Cs_2O \longrightarrow Cs_2O_2 + 2Cs$$

மோனுக்ஸைடு 150^0-ல் ஹைட்ரஜனை உறிஞ்சி ஹைட்ரைடை உண்டாக்குகிறது.



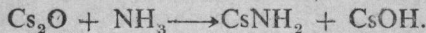
$$Cs_2O + H_2 \longrightarrow CsOH + CsH$$

உருகிய சல்ஃபருடன் சேர்ந்து சல்ஃபேட்டைத் தருகிறது.



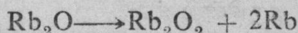
$4Cs_2O + 4s \longrightarrow Cs_2SO_4 + 3Cs_2S$

அம்மோனியாவுடன் சூடும்போது அமைடு உண்டாகிறது.



$Cs_2O + NH_3 \longrightarrow CsNH_2 + CsOH.$

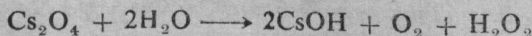
(ii) ருபீடியம் மோனக்ஸைடு Rb_2O: இது மஞ்சள் நிறமுடையது; வெப்ப நிலையை உயர்த்தினால் ஆழ்ந்த நிறமுடையதாகிறது. 200°-ல் இது தங்க நிறத்தை அடைகிறது. 400°-ல் சிதைவுற்று பெராக்ஸைடைத் தருகிறது.



$Rb_2O \longrightarrow Rb_2O_2 + 2Rb$

(iii) பெராக்ஸைடுகள் : சீஸியம் பெராக்ஸைடு Cs_2O_2 வெளிர் மஞ்சள் நிறமுடையது; இதன் ஒப்படர்த்தி 4·47. ருபீடியம் பெராக்ஸைடு Rb_2O_2, மஞ்சள் கலந்த வெண்மையானது; இதன் ஒப்படர்த்தி 8.72.

(iv) டெட்ரா ஆக்ஸைடுகள்: இவை சிறிது சிவப்பு கலந்த மஞ்சள் நிறமுடையவை Rb_2O_4-ன் ஒப்படர்த்தி 3.05; உருகுநிலை 280°. Cs_2O_4-ன் ஒப்படர்த்தி 3.68, உருகுநிலை 600°. Rb_2O_4 500°-லும், Cs_2O_4 350°-லும் நீருடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடைத் தருகின்றன.



$Cs_2O_4 + 2H_2O \longrightarrow 2CsOH + O_2 + H_2O_2$

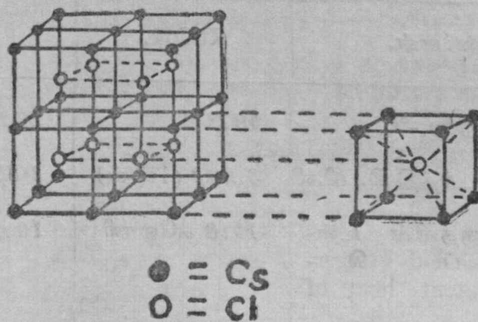
ஹைட்ராக்ஸைடுகள் : ருபீடியம், சீஸியம் ஆகியவற்றின் ஹைட்ராக்ஸைடுகள் NaOH, KOH–ஐ விட வீரிய காரங்களாகும். வாணிபத்தில் பயன்படும் ஹைட்ராக்ஸைடுகள் ஓர் மூலக்கூறு நீரேறினவாகும். (mono hydrates)

பண்புகள்.	RbOH.	CsOH.
(i) உருகுநிலை,-°C	*301°*	*272·3°*
(ii) ஒப்படர்த்தி கி. மி.லி	*3.203* (11°-ல்)	*3·675* (11°-ல்)
(iii) உருகுதலின் உள்ளுறை வெப்பம் (கிராமிற்கு) (Latent heat of fusion)	*15.8* கலோரி	*10.7* கலோரி
(iv) நீர்த்ததாக்கல் வெப்பம் (Heat of dilution)	14·264 கலோரி	*15·880* கலோரி

ஃபுளூரைடுகள்: மற்ற கார உலோகங்களைப் போல Rb, Cs ஆகியவை இயல்பு ஃபுளூரைடுகள், அமில ஃபுளூரைடுகளை உண்டாக்குகின்றன. $RbHF_2$, $CsHF_2$ ஆகியவை அமில ஃபுளூரைடுகளை அம்மோனியம் ஃபுளூரைடுகளுடன் சூடேற்றி இயல்பு ஃபுளூரைடுகளை (RbF; CsF)த் தயாரிக்கலாம். இயல்பு ஃபுளூரைடுகள் படிக நீருடையன: $2RbF.\ 3H_2O$, $3RbF.H_2O$, $2CsF.\ 3H_2O$, $3CsF.\ 2H_2O$. ருபீடியத்தின் இயல்பு ஃபுளூரைடு (அல்லது) ருபீடியம் கார்பனேட் மீது ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலம் பல்வேறு வெப்ப நிலைகளில் வினைபுரிந்து RbF. HF, RbF. 2HF, RbF.3HF ஆகிய ருபீடியத்தின் மோனோ,–டை–, அல்லது ட்ரை ஹைட்ரோ ஃபுளூரைடுகளைத் தருகின்றன.

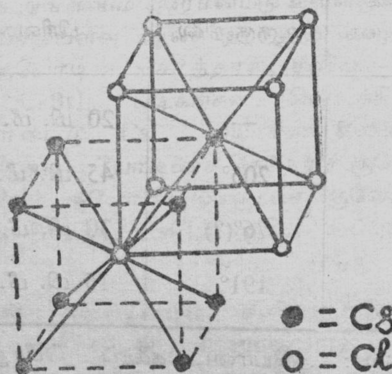
குளோரைடுகள்: ருபீடியம் குளோரைடை(RbCl)த் தயாரிக்க, ருபீடியம் அயர்ன் ஆலம் அல்லது ருபீடியம் அலுமினியம் ஆலத்தை கால்சியம் கார்பனேட் அல்லது அம்மோனியம் குளோரைடு ஆகியவற்றுடன் சேர்த்து, ஒரு நிக்கல் மூசையிலிட்டு செஞ்சூட்டு நிலைவரைச் சூடேற்றப்படுகிறது. அம்மோனியா வெளியேறுகிறது. எஞ்சியுள்ளப் பொருளுடன் நீரைச் சேர்த்து கரைத்துக்கொள்ள வேண்டும். கரைசலில் ருபீடியம் கார்பனேட்டும் சிறிதளவு சல்ஃபேட்டும் இருக்கும். கரைசலுடன் $Ba(OH)_2$-ஐச் சேர்த்து சல்ஃபேட்டை பேரியம் சல்ஃபேட்டாக அகற்றி விடலாம். பிறகு கரைசல் வழியே CO_2–ஐச் செலுத்த வேண்டும். கரைசலுடன் HCl-ஐச் சேர்த்தால் ருபீடியம் குளோரைடு கிடைக்கிறது.

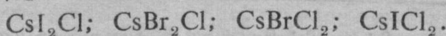
சீஸியம் குளோரைடின் உள்ளமைப்பு படத்தில் காட்டப் பட்டுள்ளது (படம் 26).



படம் 26. சீஸியம் குளோரைடின் உள்ளமைப்பு

இவ்வமைப்பின் ஈதல் எண் 8-ஆக உள்ளது. CsCl-ல் ஆர விகிதம் Cs^+/Cs^- = *0.93* ஈதல் எண் எட்டாக இருந்தாலும் இவ்விகிதம் ஈதல் எண் 6-ன் விகிதத்தை மிகவும் நெருங்கி யுள்ளதால் சீஸியம் குளோரைடு இருபடிக உருவத்தில் (dimorphous) உள்ளது. 445°-ல் சீஸியம் குளோரைடு அமைப்பு பாறை-உப்பு (NaCl) அமைப்பாக மாறுகிறது. Cs^+ அயனி *[1.69Å]* தன்னைச் சுற்றி 8Cl^- அயனிகளை ஏற்கிறது; இதன் ஒருங்கிணைதல் விகிதம் *8:8* ஆகும் *[படம் 27]*.




படம் 27. **CsCl படிகக் கூட்டமைப்பு**

ருபீடியம், சீஸியம், ஹைட்ரைடுகளுடன் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தை வினைபுரியச் செய்து இவ்வுலோகங்களின் உப (Sub)-குளோரைடுகளைத் தயாரிக்கலாம். ருபீடியத்தின் துணை (உப) குளோரைடு Rb_2Cl நீலங்கலந்த பச்சை நிறமுடையது; Cs_2Cl ஆரஞ்சு-மஞ்சள் நிறங்கொண்டது.

$CsLiCl_2$ போன்ற கலவைக் குளோரைடுகள் உண்டாகும் என்பதற்கான அறிகுறிகள் கிடைத்துள்ளன.

ருபீடியம், சீஸியம் குளோரைடுகள் ஹாலஜன்களுடன் சேர்ந்து பாலி ஹாலைடுகளைத் தருகின்றன *(எ-டு)*:

CsI_2Cl; $CsBr_2Cl$; $CsBrCl_2$; $CsICl_2$.

புரோமைடுகள்*:* ருபீடியம், சீஸியம் உலோகங்களுடன் புரோமின் விரைந்து வினைபுரிந்து புரோமைடுகளைத் தரும் (RbBr, CsBr). இவ்வுலோகங்களின் கார்பனேட்டுகள் (அல்லது) ஹைட்ராக்ஸைடுகளுடன் ஹைட்ரோ-புரோமிக் அமிலம் வினைபுரிவதாலும் இந்த புரோமைடுகளைத் தயாரிக்கலாம்.

ஒரு மூலக்கூறு சீஸியம் புரோமைடு, ஒரு கிராம்-அணு புரோமின் என்ற விகிதத்தில் கலந்துள்ள கரைசலை (ஒரு பங்கு உப்பும் மூன்று பங்கு நீரும் கொண்டது ப் புரோமின் நிறம் மறையும் வரை நன்கு சூடேற்ற வேண்டும். கரைசலைக் குளிர்வித்தால் சீஸியம் டிரை-புரோமைடு CsBr படிகங்கள் பிரிந்து தங்குகின்றன. சீஸியம் பென்டா-புரோமைடு $CsBr_5$ தயாரிக்கப் பட்டுள்ளது கீழ்க்காணும் டை-குளோரோ புரோமைடுகளும் குளோரோ-டை-புரோமைடு களும் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன.

சேர்மம்	உருகு நிலை	பிரிகை அழுத்தம்
$RbBrCl_2$	—	20 மி. மீ. (17°-ல்)
$CsBrCl_2$	205°	45 மி. மீ. (79°-ல்)
$RbBr_2Cl$	76°(?)	30 மி. மீ. (18°-ல்)
$CsBr_2Cl$	191°	15 மி. மீ. (54°-ல்)

அயோடைடுகள் : அயோடைடுகளைப் பொதுவான முறைகளில் தயாரிக்கலாம்: (i) உலோகமும் அயோடினும் நேரடியாக வினைபுரிதல். (ii) இவ்வுலோகங்களின் ஹைட்ராக்ஸைடு அல்லது கார்பனேட்டுகளை ஹைட்ரோ-அயோடிக் அமிலத்துடன் நடுநிலையாக்குதல். (iii) இவ்வுலோக சல்ஃபேட்டுக்களைப் பேரியம் அயோடைடுடன் வினைபுரிய விடுதல்.

அயோடைடு	ஒப்படர்த்தி	உருகுநிலை
ருபீடியம் அயோடைடு, RbI	3.567	642°
சீஸியம் அயோடைடு, CsI	4.537	621°

இந்த அயோடைடுகளில் குறிப்பிடத்தக்க அளவு அயோடின் கரைவதால் டிரை-அயோடைடுகள் RbI_3, CsI_3 உண்டாகின்றன. [இவை $KI + I_2 \longrightarrow KI_3$ போன்ற வினைகளாகும்] இவை கரு நிறம் கொண்டவை. சீஸியம் டை-குளோரோ அயோடைடு, $CsCl_2I$, என்பதனைத் தயாரிக்க ஒரு கிராம்-அணு அயோடின் ஒரு மூலக்கூறு சீஸியம் குளோரைடுடன் 10 மடங்கு எடையுள்ள

நீருடன் சேர்க்க வேண்டும். இந்நீர்மத்தை நன்கு சூடேற்றி, பின்னர் அயோடின் கரையும்வரை குளோரினைச் செலுத்த வேண்டும்.

ஒரு மூலக்கூறு ருபீடியம் (அ) சீஸியம் அயோடைடு கொண்ட கரைசலுடன் அயோடின், புரோமின் ஆகியவற்றில் ஒவ்வொரு கிராம் அணு-சேர்த்து குறைந்த வெப்ப நிலையில் வைத்திருந்தால் டை-புரோமோ அயோடைடுகள் $RbBr_2I$, $CsBr_2I$ உண்டாகின்றன.

ஒரு மூலக்கூறு சீஸியம் புரோமைடு உள்ள கரைசலில் (3 பங்கு நீரும் அதில் பாதியளவு ஆல்காஹாலும் கலந்த கலவை) ஒரு கிராம்-அணு அயோடின் சேர்த்தால், சீஸியம்-புரோமோ-டை-அயோடைடு $CsBrI_2$ படிகங்கள் கிடைக்கின்றன. சீஸியம் பென்டா-அயோடைடு, CsI_5, தயாரிக்க சீஸியம் அயோடைடு கரைசலுடன் திண்ம அயோடினைச் சேர்த்துச் சூடேற்ற வேண்டும். ருபீடியம், சீஸியம் அயோடைடுகளுடன் குளோரினை வினைபுரிய விட்டு முறையே $RdCl_4I$, $CsCl_4I$ ஆகிய உப்புக்கள் தயாரிக்கப் பட்டுள்ளன.

சல்ஃபைடுகள் : ருபீடியமும், சீஸியமும் சல்ஃபர் (கந்தக) ஆவியில் கனல் ஒளிர்வுடன் (incandescent) எரிந்து முறையே அவற்றின் சல்ஃபைடுகளை Rb_2S, Cs_2S உண்டாக்குகின்றன. இவ்வுலோகங்களின் ஹைட்ராக்ஸைடுகளுடன் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு வினைபுரிவதாலும் இவற்றைப் பெற முடியும். சல்ஃபைடுகள் தூயதாயிருந்தால் வெண்மை நிறமாயிருக்கும், இல்லாவிட்டால் கருஞ்சிவப்பு நிறமாக இருக்கும். இவை நீர் உறிஞ்சும் பொருள்களாகும். இந்த சல்ஃபைடுகளின் நீரியக் கரைசல்களுடன் ஆல்காஹால், ஈதர் ஆகியவற்றைக் கலந்தால் ஒரு எண்ணெய் பிரிந்து, முடிவில் அதிலிருந்து பெட்ரோ-ஹைட்ரேட்டுகள் $Rb_2S.4H_2O$ மற்றும் $Cs_2S.4H_2O$ படிகங்களாகப் பிரிகின்றன. இப்படிகங்களிலிருந்து (200°-ல்) நீரகற்றினல் டை-ஹைட்ரேட்டுகள் $Rb_2S.2H_2O$ உண்டாகின்றன.

ருபீடியம் பென்டா சல்ஃபைடை, Rb_2S_5- ஹைட்ரஜன் ஓட்டத்தில் சூடேற்றி ருபீடியம் டை-சல்ஃபைடை, Rb_2S_2, தயாரிக்கலாம். நீரியக் கரைசலிலிருந்து நீரேற்றமுடைய $Rb_2S_2.H_2O$ படிகங்கள் வெளிவருகின்றன.

பென்டா சல்ஃபைடை நைட்ரஜன் ஓட்டத்தில் சூடேற்றி ருபீடியம் டிரை-சல்ஃபைடை, Rb_2S_3, தயாரிக்கலாம். இது சிவப்பு கலந்த மஞ்சள் நிறமுடையது. இது நீரியக் கரைசலில் இருந்து $Rb_2S_3.H_2O$ படிகங்களாகப் பிரியும். இதனைப் போன்றே $Cs_2S_3.H_2O$-ஐயும் பெறலாம். இது மஞ்சள் நிறமுடையது.

ருபீடியம் மோனே சல்ஃபைடின் நீரியக் கரைசலுடன் தேவையான அளவு சல்ஃபரும் கலந்திருந்தால் ருபீடியம் டெட்ரா-சல்ஃபைடு $Rb_2S_4 \cdot 2H_2O$ கிடைக்கிறது; இது மஞ்சள் நிறப் படிகங்களாகும். இதனை யொத்த நிபந்தனைகளில் சீஸியம் டெட்ரா சல்ஃபைடு Cs_2S_4, கிடைக்கிறது. இது நீரற்றது, சிவப்பு கலந்த மஞ்சள் நிறமுடையது.

ருபீடியம் பென்டா—சல்ஃபைடு, Rb_2S_5, தயாரிக்க ருபீடியம் சல்ஃபைடுடன் தேவையான அளவு சல்ஃபர் சேர்த்து உருக்க வேண்டும். இதனைப் போன்று சீஸியம் பென்டா—சல்ஃபைடு Cs_2S_5 தயாரிக்கப்படுகிறது.

ருபீடியம், சீஸியம் ஹெக்ஸா-சல்ஃபைடுகள் (Rb_2S_6, Cs_2S_6) ஆகியவற்றின் சாதாரண கீழுள்ள சல்ஃபைடுகளுடன் தேவையான அளவுகளில் சல்ஃபர் சேர்த்துச் சூடேற்றித் தயாரிக்கப்படுகின்றன. இவைகளின் உருகு நிலைகளாவன:

Rb_2S_6—201°; Cs_2S_6—186°

ருபீடியம், சீஸியம் ஹைட்ரோ-சல்ஃபைடுகள், RbHS, CsHS ஆகியவை செஞ்சூடான உலோக கார்பனேட்டுகளுடன் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு வினை புரிவதால் உண்டாகின்றன.

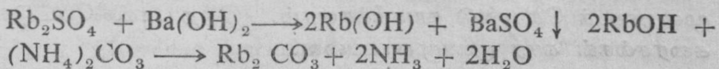
சல்ஃபேட்டுகள்: இவ்வுலோகங்களின் கார்பனேட்டுகள் அல்லது ஹைட்ராக்ஸைடுகளை சல்ஃபியூரிக் அமிலங்கொண்டு நடுநிலையாக்கி அவற்றின் சல்ஃபேட்டுகளைப் பெறலாம்.

சல்ஃபேட்	ஒப்படர்த்தி	உருகு நிலை	கரைதிறன்
Rb_2SO_4	3.61	1074°	32.5 கி.(20°-ல்)
Cs_2SO_4	4.21	1019°	64.1 கி.(20°-ல்)

ருபீடியம், சீஸியம் சல்ஃபேட்டுகள் சாய்சதுரப் படிகங்கள்; இவை சல்ஃபேட்டுடன் ஒத்த வடிவுடைமை (Isonorphous) கொண்டுள்ளன. ருபீடியம் சல்ஃபேட் மற்ருெரு வடிவிலும் காணப்படுகிறது. இவ்விரு சல்ஃபேட்டுகளும் அலுமினியம், ஃபெர்ரிக் அயர்ன், ஈரிணைத்திறன் உலோகங்கள்—ஆகியவற்றுடன் இரட்டை உப்புக்களைப் படிகங்களாகத் தருகின்றன. சீஸியம் ஆலம், $CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ அலுமினியத்தைக் கண்டறிவதில் பயன்படுகிறது.

அமில சல்ஃபேட்டுகள்—$RbHSO_4$; $CsHSO_4$—இருப்பதற்கான அறிகுறிகள் கிடைத்துள்ளன.

கார்பனேட்டுகள்: ருபீடியம் கார்பனேட், $Rb_2\ CO_3$, தயாரிக்க ருபீடியம் சல்ஃபேட்டுடன் பேரியம் ஹைட்ராக்ஸைடு சேர்த்து, கிடைக்கும் வடிநீருடன் அம்மோனியம் கார்பனேட்டைச் சேர்த்து உலரும்வரை ஆவியாக்க வேண்டும்.



$$Rb_2SO_4 + Ba(OH)_2 \longrightarrow 2Rb(OH) + BaSO_4 \downarrow \quad 2RbOH + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow Rb_2\ CO_3 + 2NH_3 + 2H_2O$$

சீஸியம் கார்பனேட், $Cs_2\ CO_3$, தயாரிக்க சீஸியம் நைட்ரேட்டுடன் இரு மடங்கு ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தைக் கலந்து, சிறிது நீரில் கரைத்து, அதனை பிளாட்டின மூசையிலிட்டுக் காய்ச்ச வேண்டும். சீஸியம் கார்பனேட் பாகுபோன்ற நீர்மமாகக் கிடைக்கிறது; அது எளிதில் படிகமாவதில்லை.

ருபீடியம் கார்பனேட்டுக் கரைசலில் CO_2-ஐச் செலுத்தி தெவிட்டியதாக்கி, அதனை சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் ஆவியாக்கி ருபீடியம் பை-கார்பனேட் $RbHCO_3$ தயாரிக்கப்பட்டது. சீஸியம் பை-கார்பனேட்டும், $CsHCO_3$, இதே முறையில் தயாரிக்கப்பட்டது.

நைட்ரேட்டுகள்: ருபீடியம் நைட்ரேட், $RbNO_3$, சாய்சதுர இரு கூம்பக (Rhombic bipyra midal) படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது; இது முப்படிக உருவமுடையது (trimor Prous). சீஸியம் நைட்ரேட், $CsNO_3$, இருபடிக (dimorphous) உருவம் கொண்டது. இந்த நைட்ரேட்டுகள் பொட்டாசியம் நைட்ரேட்டுடன் கலவைப் படிகங்களைத் தருகின்றன. ($RbNO_3 : KNO_3 = 6 : 3$)

ருபீடியம் நைட்ரேட்டின் கரைதிறன் 100 கி. நீரில் 34. 6 கி; சீஸியம் நைட்ரேட்டிற்கு 18. 7 கி. ஆகும் (20^0-இல்)

ருபீடியம் ஹைட்ரோ-நைட்ரேட், $RbNO_3 \cdot HNO_3$, நைட்ரிக் அமிலத்துடன் இளஞ் சூட்டில் ருபீடியம் நைட்ரேட் சேர்த்து தெவிட்டியதாக்கிய பிறகு உறை கலவை கொண்டு குளிர வைத்து தயாரிக்கப்படுகிறது. இதன் உருகுநிலை 62^0.

சீஸியம் ஹைட்ரோ நைட்ரேட் $CsNO_3 \cdot HNO_3$ இதே முறையில் தயாரிக்கப்படுகிறது. இதன் உருகுநிலை 100^0. இவை தவிர, டை-ஹைட்ரோ நைட்ரோட்டுகளும், $RbNO_3 \cdot 2HNO_3$, $CsNO_3 \cdot 2HNO_3$—தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன. இவைகளின் உருகுநிலைகள் முறையே 39^0—46^0 மற்றும் 32^0-36^0 ஆகும்;

பாஸ்ஃபேட்டுகள்: ருபீடியம் பாஸ்ஃபேட், $Rb_3PO_4 \cdot 4H_2O$, இரண்டு மூலக்கூறு பாஸ்ஃபாரிக் அமிலத்தையும், மூன்று மூலக் கூறு ருபீடியம் கார்பனேட்டையும் சேர்த்து சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் படிகமாக்குவதன் மூலம் தயாரிக்கப் படுகிறது. சீஸியம் பாஸ்ஃபேட்டையும், $Cs_3PO_4 \cdot 5H_2O$ இதே முறையைக் கொண்டு தயாரிக்கலாம். இந்த பாஸ்ஃபேட்டுகளின் கரைசல்கள் கார குணமுடையவை.

டை-ருபீடியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்ஃபேட், Rb_2HPO_4, பாஸ் ஃபாரிக் அமிலத்தையும் சமான அளவுகளில் அடர் அம்மோனியாக் கரைசலில் வினைபுரியச் செய்து இச்சேர்மம் பெறப்படுகிறது. இம்முறையில் முதலில் உண்டாகும் அம்மோனியம் ருபீடியம் பாஸ்ஃபேட் விழ்படிவு வெற்றிடத்தில் சல்ஃலயூரிக் அமிலத்தின் மீது தன்னிடம் இணைந்துள்ள அம்மோனியாவை இழந்துவிடும். சீஸியம் உப்பினை Cs_2HPO_4, மேற்கூறிய முறையிலேயே தயாரிக் கலாம்.

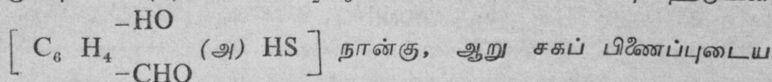
ருபீடியம் டை-ஹைட்ரஜன் பாஸ்ஃபேட், RbH_2PO_4, சமான அளவுகளில் ருபீடியம் ஹைட்ராக்ஸைடும் ஆர்த்தோ-பாஸ்ஃபாரிக் அமிலமும் சேர்ந்த கரைசலை ஆவியாக்கி படிகமாதல் துவங்கி யதும், சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் ஆவியாக்கி இதனைத் தயாரிக்க லாம். சீஸியம் உப்பினை, CsH_2PO_4, இதே முறையைக் கையாண்டு தயாரிக்கலாம்.

டெட்ரா-ருபீடியம் பைரோ பாஸ்ஃபேட் $Rb_4P_2O_7$ இது, டை-ருபீடியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்ஃபேட்டைச் சுட்டெரித்துப் பெறப்படுகிறது. இதே போன்று சீஸியம் பைரோ-பாஸ்ஃபேட்டை யும், $Cs_4P_2O_7$, தயாரிக்கலாம். டை ஹைட்ரஜன் பாஸ் ஃபேட்டுகளைக் கருக்கிச் சாம்பலாக்கினால் மெட்டா-பாஸ்ஃபேட்டு கள் ($RbPO_3$, $CsPO_3$) கிடைக்கின்றன.

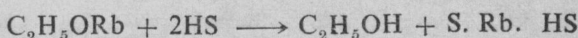
அல்க்கைல்கள்: சோடியம், அல்க்கைல்களையொத்த ருபீடியம், சீஸியம் ஈத்தைல்கள்—RbC_2H_5, CsC_2H_5– தயாரிக்கப்பட் டுள்ளன. (Gilman & young, 1936). இவை நிறமற்றவை, கரை யாதவை, எளிதில் ஆவியாகமாட்டா, கார உலோகங்களின் அல்க்கைல்களில் சீஸியம் அல்க்கைல்களே வினைத்திறம் மிக்கவை.

ருபீடியம், சீஸியம் ஆகியவற்றில் டிரை-ஃபினைல் மீத்தைல் கள்—$RbC(C_6H_5)_3$, $CsC(C_6H_5)_3$– தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன. இவை செந்நிறப் பொடிகளாகும்.

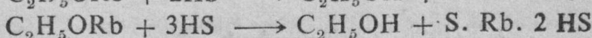
அணுவுச் சேர்மங்கள் : பொதுவாக கார உலோகங்களுக்கு அணுவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்கும் இயல்பு கிடையாது எனலாம். என்றாலும் நான்கு அல்லது ஆறு சகப்புணைப்பு கொண்ட சில கொடுக்கிணைப்புச் சேர்மங்கள் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன. ருபீடியம் ஈத்தலேட், C_2H_5ORb, சாலிசைல்டால்டிஹைடுடன்



$$\left[C_6\ H_4 \begin{matrix} -HO \\ -CHO \end{matrix} \text{(அ) } HS \right]$$ நான்கு, ஆறு சகப் பிணைப்புடைய இரு கொடுக்கிணைப்புச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகிறது:

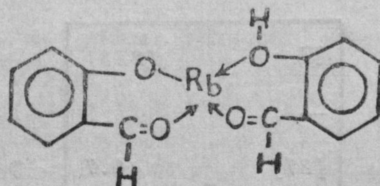


$$C_2H_5ORb + 2HS \longrightarrow C_2H_5OH + S.\ Rb.\ HS$$



$$C_2H_5ORb + 3HS \longrightarrow C_2H_5OH + S.\ Rb.\ 2\ HS$$

4-சகப் பிணைப்புடைய கொடுக்கிணைப்புச் சேர்மத்தின் அமைப்பாவது (படம் 28).

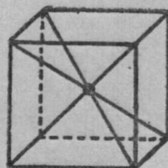


படம் 28.

4 (c). ஃபிரான்சியம்

(Francium)

அணு எண்	87	[223]	அணு எடை எண்
அடர்த்தி கி./மி.லி.	—	I	ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை
உருகுநிலை, –°C	[27]	0.7	எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
	Fr — ஃபிரான்சியம் —		அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்
கொதி நிலை, –°C			
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	[Rn] $7s^1$		படிகக்கூட்டமைப்பு



b.c.c.

4-25. வரலாறு

87-வது தனிமம் ஒன்றைக் கண்டுபிடிப்பதில் இந்நூற்றுண்டில் பல்வேறு முயற்சிகள் மேற்கொள்ளப்பட்டன. ரேடானுக்கும் (அணுஎண் 86) ரேடியத்திற்கும் (அணு எண் 88) இடையே தனிம வரிசை அட்டவணையில் ஒரு காலியிடம் இருந்ததும், அவ்விடத்திற் குரிய தனிமம் கார உலோகங்களின் குடும்பத்தைச் சேர்ந்தது என்பதும் புலப்பட்டன. ஆனால் திட்டமிட்டு நடத்தப்பட்ட பல்வேறு ஆராய்ச்சிகளும் தோல்வியடைந்தன. இத்தனிமம் கதிரியக்கப் பகுதியைச் சேர்ந்திருப்பதும், அணு எண் 83-க்கு மேற் பட்ட நிலையான ஐசோடோப்புகள் இல்லாதிருப்பதுமே இதற்குக் காரணங்கள் ஆகும்.

1925 ல் *93*-வது தனிமத்தைக் கண்டுபிடிக்கும் முயற்சியில் ஈடுபட்டிருந்த இரு ஆராய்ச்சியாளர்கள் (Loring & Druce) 87-வது தனிமத்திற்குரிய இடத்தில் X–கதிர் நிறநிரலில் கோடு ஒன்று தென்படுவதைக் கண்டனர்.

1929-ல் அல்லிஸன் (Allison) என்பவர் லெப்பிடோலைட், பொலுசைட் ஆகிய கனிமங்களைக் கொண்டு காந்த ஒளியியல் முறைகளைக் (Magneto-optic methods) கையாண்டு பகுப்பாய்வுகள் நடத்தியபோது அதுவரை கண்டுபிடிக்கப்படாத கார உலோக மொன்று (எக்க-சீஸியம், eka caesium என அழைக்கப்பட்டு வந்தது) இருப்பதைக் கண்டார். இத்தனிமத்தை அல்லிஸன் தனது மாநிலத்தின் பெயரால் ''வெர்ஜீனியம்'' (Virginium) என அழைத்தார்.

1937-ல் ஹுலுபெய் (Hulubei) என்பவர் பொலுசைட் கனிமத்தில் இருந்து காரஉலோகங்களைப் பிரித்தெடுத்தார். அப்பொழுது நிறநிரல் சான்றுகளிலிருந்து இப்புதிய தனிமத்தைத் (எக்க-சீஸியம்) தான் கண்டுபிடித்து விட்டதாக நம்பினர். இதற்கு மோல்டாவினம் (Moldavinum) எனப் பெயரிட்டார்.

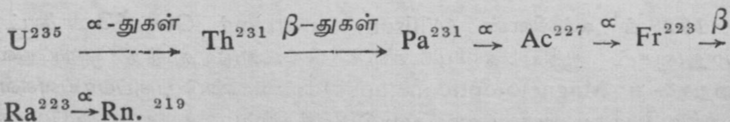
1939-ல் ஆக்டினியத்தை அதன் கதிரியக்கச் சிதைவுப் பொருட்களிலிருந்து பிரித்தெடுத்த பின்னர் அதன் β-துகள் வெளியிடும் வினை 21 நிமிடங்கள் நிகழ்வது தனிமம்-87 உண்டாவதால் தான் என்று பெரே (Mlle Marguerite perey) என்னும் பெண் விஞ்ஞானி நம்பினர். தற்பொழுது தனிம அட்டவணையில் இடம் பெறும் 87-வது தனிமமான ஃப்ரான்சியம் ஒரு β-இயக்க ஐசோடோப்பாகும். அதன் அரைச்சிதைவு நேரம் 21 நிமிடங்களாகும்.

4-26. தோற்றம்

ஃப்ரான்சியமும் ஏனைய ஆறு தனிமங்களும் Po, At, Rn, Ra, Ac, Pa) இயற்கையில் காணப்படுகின்றன. இவற்றின் அரைச் சிதைவு நேரங்கள் மிகவும் குறைந்தவை; எனினும் இவை யுரேனியம், தோரியம் (U^{238}, Th^{232}) ஆகிய நீண்ட வாழ்வுக் காலங்களையுடைய முன்னோடிகளின் சிதைவிலிருந்து தொடர்ந்து தோன்றிக் கொண்டே உள்ளன.

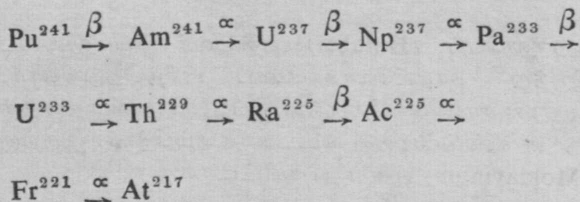
உண்டாகும் முறைகள்:

(1) ஃபிரான்சியம் *(Fr^{223})* கதிரியக்க ஆக்டினியத் தொடரில் தோன்றுகிறது:



$$U^{235} \xrightarrow{\alpha\text{-துகள்}} Th^{231} \xrightarrow{\beta\text{-துகள்}} Pa^{231} \xrightarrow{\alpha} Ac^{227} \xrightarrow{\alpha} Fr^{223} \xrightarrow{\beta} Ra^{223} \xrightarrow{\alpha} Rn.^{219}$$

(2) செயற்கைக் கதிரியக்கத் தொடரான நெப்டுனியம் தொடரில் ஆக்டினியம் ஓர் α—துகளை வெளியிட்டு ஃபிரான்சியம்-*221* ஐசோடோப்பை உண்டாக்குகிறது:

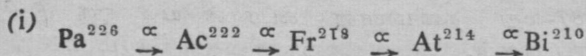


$$Pu^{241} \xrightarrow{\beta} Am^{241} \xrightarrow{\alpha} U^{237} \xrightarrow{\beta} Np^{237} \xrightarrow{\alpha} Pa^{233} \xrightarrow{\beta}$$

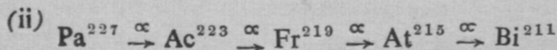
$$U^{233} \xrightarrow{\alpha} Th^{229} \xrightarrow{\alpha} Ra^{225} \xrightarrow{\beta} Ac^{225} \xrightarrow{\alpha}$$

$$Fr^{221} \xrightarrow{\alpha} At^{217}$$

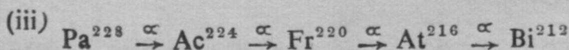
(3) பல்வேறு கிளைகளையுடைய ஒரே மரபு கதிரியாக்கத் தொடர்களிலும் (collateral radio-active Series) ஃபிரான்சியம் உண்டாகிறது:



(i) $Pa^{226} \xrightarrow{\alpha} Ac^{222} \xrightarrow{\alpha} Fr^{218} \xrightarrow{\alpha} At^{214} \xrightarrow{\alpha} Bi^{210}$

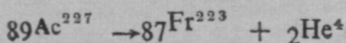


(ii) $Pa^{227} \xrightarrow{\alpha} Ac^{223} \xrightarrow{\alpha} Fr^{219} \xrightarrow{\alpha} At^{215} \xrightarrow{\alpha} Bi^{211}$



(iii) $Pa^{228} \xrightarrow{\alpha} Ac^{224} \xrightarrow{\alpha} Fr^{220} \xrightarrow{\alpha} At^{216} \xrightarrow{\alpha} Bi^{212}$

(4) ஃபிரான்சியம் உண்டாகும் மற்றொரு அணுக்கரு வினையாவது:



$${}_{89}Ac^{227} \rightarrow {}_{87}Fr^{223} + {}_{2}He^{4}$$

4-27. பிரித்தல்

மிகக் குறைந்த வாழ்வுக்காலமுடைய Fr ஐசோடோப்பான Fr^{223}-ன் அரைச் சிதைவு நேரம 21 நிமிடங்களாகும். கதிரியக்க வேதியியல் (Radio chemical) முறைகளைக் கொண்டு இதைப் பிரித்தெடுக்க பெரே (Perey) முயன்றார். சிலிக்கோ டங்ஸ்ட்டிக் அமிலத்துடன் ஃபிரான்சியத்தை இணைவீழ்படிவாக்கு தல் (Co-precipitation) மூலம் ஃபிரான்சியத்தை விரைவாகப் பிரித்தெடுக்கும் புதிய முறையொன்று ஆராயப்பட்டுள்ளது. ஆக்டினியத்திலிருந்து தொடர்ந்தும் முழுமையாகவும் Fr^{223}-ஐப் பிரித்தெடுப்பதற்கு, உண்டாகும் Fr^{223} மகள் தனிமத்தை (daughter element) தூயதாக்கப்பட்ட Ac வீழ்படிவுடன் சம நிலைக்குக் கொணர்ந்து, பின் ஃபிரான்சியத்தை சோடியம் கார்ப னேட்டால் கழுவிப் பிரிக்க வேண்டும்.

பரப்புக் கவர்ச்சிப் பகுப்பு மூலம் ஃபிரான்சியத்தைப் பிரிக்கும் வழிகளும் கண்டறியப்பட்டுள்ளன. Ac-தொடர் ஐசோடோப்பு களின் பெறுதிகள் $(NH4)_2$ CO_3-ல் கொண்டுள்ள வேறுபட்ட கரைதிறன்களைப் பயன்படுத்தி Ac.K (Fr^{223})-ஐ Ac. C^{11}, AcX, AcB ஆகியவற்றிலிருந்து பரப்புக் கவர்ச்சிப் பகுப்பு மூலம் பிரிக்க இயலும்.

4-28. பண்புகள்

ஃபிரான்சியம் α, β, γ—கதிர்களை உமிழ்கிறது. நிழற்படத் தகட்டைப் பயன்படுத்தும் உத்தியைக் கையாண்டு α-கதிர்களின் வினைத்திறன் காணப்படுகிறது. ஃபிரான்சியத்தில் உமிழப்படும் β, γ கதிர்களின் ஆற்றலையும், ஆழத்தையும் (intensity) உறிஞ்சல் முறைகள் மூலமும், கெய்சர்—முல்லர் எண்ணி (goizer muller counter) மூலமும் கண்டறியலாம். Fr^+ அயனி ஆரம் 1.8° A ஆகும். இதன் அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம் 4.0 ± 0.1,

ஃபிரான்சியத்திற்கு 7 ஐசோடோப்புகள் கண்டறியப்பட்டுள்ளன: இவற்றில் நீண்ட வாழ்வுடையது 21 நிமிடங்களிருக்கும் Fr^{323} (Ac.K) ஆகும்.

5. II-A-துணைத் தொகுதித் தனிமங்கள்:

காரமண் உலோகங்கள்

5-1. முன்னுரை

தனிம அட்டவணையிலுள்ள இரண்டாம் தொகுதி A—உட்தொகுதியில் (II A) பெரிலியம், மெக்னீஷியம், கால்சியம், ஸ்ட்ரான்சியம், பேரியம், ரேடியம் ஆகியவை அடங்கியுள்ளன. இவை ''கார மண் உலோகங்கள்'' (alkaline earth metals) எனப் பொதுவாக அழைக்கப்படுகின்றன. கால்சியம், ஸ்ட்ரான்சியம், பேரியம். ஆகியவற்றின் ஆக்ஸைடுகள் காரத் தன்மையில் கார ஆக்ஸைடுகளை ஒத்திருந்தாலும், இந்த ஆக்ஸைடுகள் அலுமினா மண்களைப் போல உருக்க முடியாதனவாக இருந்தாலும், இவ்வுலோகங்கள் காரமண் உலோகங்கள் எனப் பெயர் பெற்றன. இத் தொகுதி உலோகங்களின் பொதுவான இயல்புகளைக் காண்போம்.

5-2. எலெக்ட்ரான் அமைப்பு

காரமண் உலோகங்கள் தமக்கு முந்தைய மந்த வாயுவின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பை உள்ளகத்திலும் (core), இணைதிறன் ஷெல்லில் இரண்டு எலெக்ட்ரான்களையும் கொண்டுள்ளன.

	Be	Mg	Ca	Sr	Bo	Ra
அணு எண்	4	12	20	38	56	88
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	$1s^2.2S^2$ [Ho]. $2S^2$	$2p^6.3S^2$ [Ne] $3S^2$	$3p^6.4S^2$ [Ar] $4S^2$	$4p^6.5S^2$ [Kr] $5S^2$	$5p^6.6S^2$ [Xe] $6S^2$	$6p^6.7S^2$ [Rn] $7S^2$

5-3. அணு, அயனிகளின் அளவு

இவ்வுலோக அணுக்கள் அளவில் பெரியன என்றாலும் I தொகுதி உலோக அணுக்களைவிடச் சிறியவைகளாகும். அணுக் கருவில் உள்ள கூடுதலான மின்னேற்றம் வெளி ஆர்பிட்டலில் உள்ள எலெக்ட்ரான்களைத் தம்மை நோக்கி இழுப்பதே இதற்குக் காரணமாகும். பெரிலியத்திலிருந்து ரேடியம் நோக்கிச் செல்லச் செல்ல அணு ஆரம் படிப்படியாக அதிகரிக்கிறது.

அணுக்களின் அளவு பெரிதாக இருப்பதால் இவ்வுலோகங் களின் அடர்த்தி குறைவாக உள்ளது; ஆனால் கார உலோகங்களை விட அடர்த்தி மிக்கவை.

இவ்வுலோக அயனிகளும் [M^{2+}] அளவில் பெரியனவே; ஆனால் I. A தொகுதி. உலோக அயனிகளைவிடச் சிறியவைகளா கும். அயனிகளின் அளவு Be^{2+} விருந்து Ra^{2+} நோக்கி செல்லச் செல்ல அதிகரித்துக்கொண்டே செல்கிறது. Be^{2+}—ன் மிகச் சிறிய அளவினால் இத் தனிமம் I A தொகுதியிலுள்ள லித்தி யத்தைவிடத் தனிச்சிறப்பு (விதி விலக்கான) வாய்ந்ததாக (exceptional) விளங்குகிறது; Be [$1s^2$. $2s^2$] தூண்டப்பட்டு Be [$1s^2$. $2s^1 2P^1$] ஆக மாறுவது எளிதில் நிகழ்வதால் இரு சக பிணைப்புகளை உண்டாக்க முடிகிறது.

5-4. அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்

அணுக்களின் அளவுகள் கார உலோக அணுக்களைவிடச் சிறியவை; அணுக் கருவின் மின்னேற்றமோ அதிகம். எனவே எலெக்ட்ரான்கள் கருவுடன் வலுவாகப் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. முதல் எலெக்ட்ரானை அகற்றி அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம் கார உலோகங்களுக்கு உள்ளதைவிட இவ்வுலோகங்களுக்கு அதிகமா கும். முதல் எலெக்ட்ரானை அகற்றிய பின்னர் அணுக் கருவுடன் எலெக்ட்ரான்கள் மேலும் வலுவுடன் பிணைக்கப்படும். எனவே இவ் வுலோகங்களின் இரண்டாவது அயனியாக்கும் மின்னழுத்தங்கள் முதலாவது அயனியாக்கும் மின்னழுத்தங்களைப் போல ஏறத்தாழ இரு மடங்காக உள்ளன.

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம் I.	*9.32*	*7.64*	*6.11*	*5.69*	*5.21*	*5.27*
,, II.	*18.21*	*15.03*	*11.87*	*10.98*	*9.95*	*10.1*

இரண்டாவது அயனியாக்கும் மின்னழுத்தங்கள் அதிகமாக இருந்தபோதிலும் ஒற்றை நேர்மின் அயனிகளை உடைய சில சேர்மங்கள்-CaCl, CaF, CaI ஆகியவை-எளிதில் டை-ஹாலைடு களாக மாறுகின்றன. (Wohler & Rodewald, 1904).

5-5. எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்

இவ்வுலோகங்களின் எலெக்ட்ரான்-கவர் ஆற்றல்கள் குறைவாக உள்ளன. அவை Be-லிருந்து Ba-வரை படிப்படியாகக் குறைகின்றன.

5-6. சுடர்ச் சோதனை

சுடர்ச் சோதனையின்போது எலெக்ட்ரான்கள் கிளர்வுற்று உயர்ந்த ஆற்றல் மட்டத்திற்குச் செல்லும்; மீண்டும் அவை பழைய நிலைக்கு விழும்போது (மீளும்போது) உமிழப்படும் கூடுதல் ஆற்றலானது (small extra energy) புலப்படும் ஒளியாக வெளியிடப் படுகிறது. இதனால் இவ்வுலோகங்கள் சுடரில் தமக்கே உரிய நிறங்களைத் தருகின்றன:

Ca—செங்கற் சிவப்பு

Ba—ஆப்பிள் பச்சை

Sr—கருஞ்சிவப்பு (Crimson)

Ra—கருஞ்சிவப்பு

5-7. கடத்து திறன்

இவ்வுலோகங்கள் சிறந்த வெப்ப, மின்கடத்திகளாகும். இவைகளெல்லாம் சாம்பல் கலந்த வெண்ணிறமுடையன. இவை உலோகங்களின் பளபளப்பு உடையவை.

ரேடியத்தைத் தவிர மற்ற உலோகங்கள் மிகக் குறைந்த அடர்த்தி யுடையவை; என்றாலும் I-A தொகுதித் தனிமங்களைவிட அதிகமான கடினத்தன்மை உடையவை. கடினத்தன்மை இத் தொகுதி உலோகங்களில் படிப்படியாக குறைந்து கொண்டே செல்கிறது.

5-8. கிடைக்குமளவு

இயற்கையில் பெரிலியம் குறைவாகவே கிடைக்கிறது. மெக்னீஷியமும், கால்சியமும் அதிகமாகக் காணப்படுகின்றன. ஸ்ட்ரான்சியம், பேரியம் ஆகியன சற்று குறைவாகவே கிடைக்கின்றன. ரேடியம் மிக அரிதாகக் கிடைப்பதாகும்; இது கதிரியக்கத்தன்மை

அட்டவணை: காரமண் உலோகங்களின் பண்புகள்

		Ba	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
1.	அணு எண்	4	12	20	38	56	88
2.	ஐசோடோப்புகளின் நிறை எண்கள்	9	24,25,26	40,42,43 44,46,48	84,86 87,88	130,132,134 135,136	226
3.	அணு எடை எண்	9.01	24.31	40.01	87,62	137·34	226.05
4.	அடர்த்தி	1.86	1.75	15.5	2.6	3.59 3.78	5.0
5.	உருகு நிலை, °C	1280°	651°	851°	800°	850°	(960°)
6.	கொதி நிலை °C	1500°	1170°C	1437°	1366°	1537°	(1140°)
7.	அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம் I (eV)	9.32	7.64	6.11	5.69	5.21	5.27
	,, II (eV)	18.21	15.03	11.87	10.98	9.95	10·1
8.	அணு ஆரம், (Å)	0.89	1.36	1.74	1.91	1.98	—
9.	அயனி ஆரம் M^{2+} (Å)	0.31	0.65	0.99	1.13	1.35	—
10.	எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்	1.5	1.2	1.0	1.0	0.9	—
11.	படிகக்கூட்டமைப்பு (அணிக்கோவை)	அறுகோண நெருங்கி அடக்கிய அமைப்பு (h. c. p.)	அறுகோண நெருங்கி அடக்கிய அமைப்பு (h. c. p.)	முகப்பு மையக் கனசதுரம் (f. c. c.)	முகப்பு மையக் கனசதுரம் (f. c. c.)	பொருள் மையக் கனசதுரம் (b. c. c.)	—
12.	கிடைக்குமளவு (பூமியின் மேலோட்டில்)	$6 \times 10\%^{-4}$	2.00%	3.45%	0.02%	0.04%	—

வாய்ந்தது. இவ்வுலோகங்கள் பெரும்பாலும் கார்பனேட், சல்ஃபேட் மற்றும் சிலிகேட்டுகளாகக் கிடைக்கின்றன. இவை தனி நிலையிலோ ஆக்ஸைடுகளாகவோ சல்ஃபைடுகளாகவோ கிடைப்பதில்லை.

5-9. உப்புக்களின் நிறம்

இரண்டு இணைதிறன் கொண்ட இவ்வுலோக அயனிகள் (M^{2+}) மந்த வாயுக்களின் நிலையான எலெக்ட்ரான் அமைப்பைக் கொண்டுள்ளன. இவற்றில் இணையாத (Unpaired) எலெக்ட்ரான்கள் கிடையா. எனவே இவ்வுலோகச் சேர்மங்கள் டயா-காந்த இயல்புடையவை. (diamagnetic); பொதுவாக, இவை அமிலக்கூறு நிறமுடையதாக இருந்தால் அன்றி நிறமற்றவைகளாகவே உள்ளன.

5-10. நீரேற்றம்

இவ்வுலோகங்களின் உப்புக்கள் அதிகமான நீர்மூலக் கூறுகளுடன் இணைந்துள்ளன. Be^{2+} மிக அதிகமாக நீரேற்றம் கொள்ளும் தன்மையுடையது. அணு எடை அதிகரிப்பிற்கேற்ப படிக நீர் மூலக் கூறுகளின் எண்ணிக்கை குறைகிறது.

(எ-டு): $CaCl_2 . 6H_2O$; $BaCl_2 . 2H_2O$; $RaCl_2$.

சில உலோகங்களின் இணைந்துள்ள படிகநீர் மூலக் கூறுகளின் எண்ணிக்கை:-

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
ஹைட்ராக்ஸைடுகள் $M(OH)_2$				8,1,0	8,1,0
பெராக்ஸைடுகள், MO_2			8,2	8	8
குளோரைடுகள், Mcl_2	4,0	12 8,6,4,0	6,4,2,1,0	6,2,1	2,0
புரோமைடுகள், MBr_2	4	10,6,4,0	6,0	6,2,0	2,1,0
அயோடைடுகள், MI_2	—	10,8,6,0	8,6,0	6,2,1	6,2,1
கார்பனேட்டுகள், MCO_3	4	5,3,1	6,1	0	0
நைட்ரேட்டுகள், $N(No_3)_2$	4	9,6,2,0	4,3,2,0	4,0	0
சல்ஃபேட்டுகள், $M.SO_4$	4,2,0	12,7,6,1,0	2,$\frac{1}{2}$,0	0	0
குளோரேட்டுகள், $M(ClO_3)_2$	—	6,4	6,4,2	3,0	1.

5-11. உப்புக்களின் கரைதிறன்

பெரும்பாலான உப்புக்களின் கரைதிறன்கள் அணு எடை அதிகரிப்பிற்கேற்ப (எதிர் அயனியின் அளவு அதிகரிப்பிற்கேற்ப) குறைந்து கொண்டே செல்கின்றன. (Mg > Ca > Sr > Ba), ஆனால் இவ்வரிசை ஹைட்ராக்ஸைடுகளிலும், ஃபுளுரைடுகளிலும் தலைகீழாக அமைகிறது.

5-12. வினைத்திறம்

இவ்வுலோகங்கள் ஈரிணை திறன் கொண்டவை. கார உலோகங்களுக்கு, அடுத்தபடியாக அதிகமான நேர்மின் தன்மை உடையவை. இவையனைத்தும் மிகுந்த வினைத்திறம் உடையவை பல்வேறு அலோகங்களுடன் கூடிச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகின்றன.

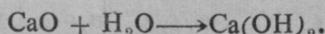
5-13. நீருடன் வினை

இவ்வுலோகங்கள் நீருடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜனை வெளியிடுகின்றன. உலோகத்தின் அணு எண் அதிகரிக்க அதிகரிக்க நீருடன் வினை வீரியமிக்கதாகிறது. பெரிலியம் கொதிக்கும் நீரைக்கூடப் பாதிப்பதில்லை. மெக்னீஷியம் உயர் வெப்ப நிலைகளில் நீரை எளிதாகச் சிதைவடையச் செய்கிறது. கால்சியம் தண்ணீருடன் மெதுவாக வினை புரியும்; ஸ்டிரான்ஷியம் சிறிது விரைவாகவும் பேரியம் மேலும் விரைவாகவும் நீரைச் சிதைவுறச் செய்கின்றன.

5-14. சேர்மங்கள்

(i) ஆக்ஸைடுகள்: இவ்வுலோகங்கள் ஆக்ஸிஜனில் எரிந்து அயனிப் பண்புடைய MO, என்னும் வாய்பாடு கொண்ட ஆக்ஸைடுகளைத் தருகின்றன. பேரியமும் ரேடியமும் இத்தகைய ஆக்ஸைடுகளை உண்டாக்குவதில்லை; பெராக்ஸைடுகளையே தருகின்றன. ஆக்ஸைடுகளின் காரத்தன்மை BeO–விலிருந்து BaO வரை படிப்படியாக அதிகரிக்கிறது. BeO ஈரியல்புள்ளது; MgO குறைந்த காரத் தன்மை யுடையது; CaO, SrO காரத் தன்மை அதிக முடையன; BaO வீரிய காரத் தன்மை யுடையது.

இந்த ஆக்ஸைடுகள் (BeO-ஐத் தவிர) NaCl அமைப்பைக் கொண்டுள்ளன. BeO நீருடன் வினைபுரிவதில்லை. மற்றவை நீருடன் கலந்து எளிதில் நீர்க்கப்படுகின்றன. (Slake):



$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2.$$

ஹைட்ராக்ஸைடுகளின் கரைதிறன் படிப்படியாக அதிகரிக்கிறது. $Be(OH)_2$ மிகக் குறைவாகக் கரையும், $Mg(OH)_2$ சிறிதளவு கரையும், $Ba(OH)_2$ சுமாராகக் கரையும்.

(ii) ஹைட்ரைடுகள்: இவ்வுலோகங்கள் ஹைட்ரஜனுடன் கூடி ஹைட்ரைடுகளை உண்டாக்குகின்றன. BeH_2, MgH_2 ஆகியவை திண்மங்கள்; இவை எளிதில் ஆவியாக மாட்டா. ஹைட்ரைடுகள் நீருடன் வினைபுரிந்து உலோக ஹைட்ராக்ஸைடையும், ஹைட்ரஜனையும் தருகின்றன. ஹைட்ரைடுகள் அயனிச் சேர்மங்களாகும்; உருகிய நிலையில் இவற்றை மின்னாற்பகுக்கும் போது ஹைட்ரஜன் நேர்மின் முனையில் வெளியிடப் படுகிறது. பெரிலியம், மெக்னீஷியம் ஹைட்ரைடுகள் சகபிணைப்புச் சேர்மங்களாக இருக்கக்கூடும். கால்சியம், மெக்னீஷியம், பேரியம் ஆகிய உலோகங்களை வெற்றிடக் குழாயில் குறைந்த அழுத்தத்தில், மின்பாய்ச்சலுக்கு ஆளாக்கினால் உப (Sub) ஹைட்ரைடுகளை, MH, உண்டாக்குகின்றன. அணு எண் அதிகரிக்க அதிகரிக்க ஹைட்ரைடுகளை உண்டாக்குவது கடினமாகிறது.

(iii) நைட்ரைடுகள்: காரமண் உலோகங்கள் நைட்ரஜனுடன் கூடி Mg_3N_2 என்னும் வகையைச் சார்ந்த நைட்ரைடுகளை உண்டாக்கும் திறமையும் அதிகமாகிறது. நைட்ரைடுகளைச் சூடேற்றினால் சிதைவடைகின்றன; நீருடன் வினைபுரிந்து அம்மோனியாவையும் உலோக ஆக்ஸைடு அல்லது ஹைட்ராக்ஸைடையும் தருகின்றன.

(iv) ஹாலைடுகள்: இவ்வுலோகங்கள் தக்க வெப்பநிலையில் ஹாலஜன்களுடன் கூடி ஹாலைடுகளை, MX_2, உண்டாக்குகின்றன. பெரிலியம், ஹாலைடுகள் சகபிணைப்புச் சேர்மங்கள், நீர் உறிஞ்சுபவை, காற்றுப்பட வைத்தால் நீராற்பகுப்பு வினை நிகழ்வதால் புகையும். இவ்வுலோக ஃபுளூரைடுகள் அநேகமாகக் கரைவதில்லை. மற்ற ஹாலைடுகள் அயனிச் சேர்மங்கள் நீரில் கரையும். ஹாலைடுகள் பொதுவாக நீர் உறிஞ்சும் இயல்புடையன: படிக நீருடைய உப்புக்களை உண்டாக்குகின்றன.

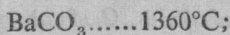
டெட்ரா-ஃபுளூவோ பெரில்லேட் அயனி, BeF_4^{2-}, கரைசல்களிலும் படிகங்களிலும் நிலையானதாக உள்ளது. $M^I_2 . M^{II} . (BeF_4)_2 . 6H_2O$ என்னும் சேர்மம் $K_2Mg(SO_4)_2 . 6H_2O$ என்பதனை ஒத்ததாகும். MgF_2, KF ஆகிய இரண்டும் சேர்ந்து K_2MgF_4-ஐ உண்டாக்குகின்றன; ஆனால் MgF_4^{2-} அயனி கரைசலில் இருப்

பதில்லை. லித்தியத்தின் பெரும்பாலான கனிம உப்புகள் $[Be[H_2O]_4]^{2+}$ அயனியையுடைய நான்கு நீர் மூலக்கூறுகளை யுடையவைகளாக (tetrahydrates) உள்ளன. ஆனால் இத் தொகுதியின் பெரிய அயனிகள், Ba^{2+} போன்றவை, நீர் மூலக் கூறுகளுடன் ஒழுங்கிணைதல் பிணைப்புக்களை உண்டாக்குவதில்லை.

(v) கார்பனேட்டுகள்: இவ்வுலோகக் கார்பனேட்டுகளைச் சூடேற்றினால் சிதைவுற்று உலோக ஆக்ஸைடும், கார்பன் டை ஆக்ஸைடும் கிடைக்கின்றன. கார்பனேட்டுகளின் நிலைத்தன்மை, அணு எண்களுடன் அதிகரித்துக் கொண்டே செல்கிறது. கார்பனேட்டுகள் சிதைவுறும் வெப்ப நிலைகளாவன:

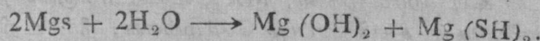

$BeCO_3$...... 25°C; $MgCO_3$...... 540°C;


$CaCO_3$ .....900°C; $SrCO_3$......1290°C;

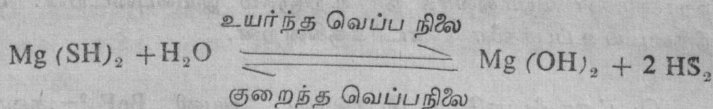

$BaCO_3$......1360°C;

பெரிலியத்திலிருந்து பேரியம் வரை கார்பனேட்டுகளின் நீராற் பகுபடும் தன்மை அதிகரித்துக்கொண்டே செல்கிறது. மெக்னீஷியம் கால்சியம் பைக் கார்பனேட்டுகள், கார்பனேட்டு களைவிட அதிகமாகக் கரையும். (சோடியம் பொட்டாசியம் பைக் கார்பனேட்டுகள், கார்பனேட்டுகளை விடக் குறைவாகவே கரையும்.)

(vi) சல்ஃபைடுகள்: இவ்வுலோகங்களின் சல்ஃபைடுகள் அவற்றின் உப்புக்கரைசல்களின் வழியே ஹைட்ரஜன் சல்ஃ பைடைச் செலுத்தி வீழ்படிவாகத் தயாரிக்க இயலாது. இச் சல்பைடுகள் நீராற்பகுக்கப்பட்டு ஹைட்ரோ சல்ஃபைடுகள் என்னும் சேர்மங்களை உண்டாக்குகின்றன:


$$2Mgs + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + Mg(SH)_2.$$

ஹைட்ரோ சல்பைடு நீரில் கரையும்; அப்பொழுது நிகழும் மீள் வினையாவது:


$$Mg(SH)_2 + H_2O \underset{\text{குறைந்த வெப்பநிலை}}{\overset{\text{உயர்ந்த வெப்ப நிலை}}{\rightleftharpoons}} Mg(OH)_2 + 2\,HS_2$$

கால்சியம், ஸ்ட்ரான்சியம் மற்றம் பேரியத்தின் சல்ஃபைடுகள் ஒளி உமிழ்கிற (phosphorescent) இயல்புடையவை.

(vii) கார்பைடுகள் : இவ்வுலோகங்கள் அல்லது அவற்றின் ஆக்ஸைடுகளைக் கார்பனுடன் சேர்த்து சூடேற்றினுல் அயனித் தன்மையுடைய கார்பைடுகள், MC_2, உண்டாகின்றன. கால்சியம் கார்பைடு, CaC_2, நீருடன் வினைபுரிந்து அசெட்டிலீனைக் கொடுக்கிறது. எனவே இது அசெட்டிலைடு என அழைக்கப்படுகிறது. மெக்னீஷியம் கார்பைடு, MgC_2 சூடேற்றப்படும்போது மெக்னீஷியம் அல்லைடு, Mg_2C_3, உண்டாகிறது. இது நீருடன் வினைபட்டு அல்லைலீன் (மீத்தைல் அசெட்டிலீன்) கிடைக்கிறது; இது நீருடன் வினைபுரிந்து மீத்தேனை விடுவிக்கிறது.

(viii) அணைவுச் சேர்மங்கள்: இவ்வுலோகங்கள் சில அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகின்றன; இத்தன்மையில் மெக்னீஷியம் முதலிடம் பெறுகிறது. கிரிக்னூர்டு வினைபொருள் (Grignard reagent) போன்ற கரிமச் சேர்மங்களுடன் அணைவுகள் உண்டாகின்றன. அணு எடை அதிகரிப்பதற்கேற்ப, அணைவுச் சேர்மம் உண்டாகும் தன்மை இறங்குகிறது. அணைவுச் சேர்மம், படிக நீருடைய சேர்மங்கள் ஆகியவற்றை உண்டாக்கும் தன்மை உலோக அயனிகளின் அளவுகள் குறைந்து செல்வதையொட்டியே குறைகின்றன.

கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்களுடன் பெரிலியம் அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகிறது. இவை குறிப்பிடத்தக்க நிலைத்தன்மையுடைய சக பிணைப்புச் சேர்மங்களாகும். காரத் தன்மையுடைய பெரிலியம் அசெட்டேட், $Be_4O\ (OOC.\ CH_3)_6$ இது 283°-ல் உருகும், சிதைவின்றி 330°-ல் கொதிக்கும், $CHCl_3$-ல் ஒரு படி மூலக்கூறுகவே கரையும். இது அயனிப்பண்புகளை கொண்டிருப்பதில்லை. இதன் உள்ளமைப்பில் நடுவில் உள்ள ஆக்ஸிஜனை நான்கு Be அணுக்களை நான்முக வடிவில் (tetrahedral) சூழ்ந்துள்ளன.

மெக்னீஷியம் சேர்மங்கள் எளிதில் நீரேற்றும் தன்மையுடையன. நீரற்ற மெக்னீஷியம் ஹாலைடுகள், ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள், ஈதர்கள் ஆகியவற்றுடன் கூட்டுச் சேர்மங்களைத் தருகின்றன. இவை அமைப்பில் Be சேர்மங்களை ஒத்துள்ளன.

Ca, Sr. Ba, முதலியவை β டை-கீட்டோன் அணைவுச் சேர்மங்களையும் நிலையற்ற அம்மீன்களையும் உண்டாக்குகின்றன. சக பிணைப்புண்டாக்கும் தன்மை (அயனிகளின் நீரேற்றுத் தன்மையால் அறியப்படுவது) எதிர் அயனியின் அளவிற்கேற்ப குறைந்து கொண்டே செல்லுகிறது.

5-15. பெரிலியமும் மெக்னீஷியமும் மற்ற காரமண் உலோகங்களிலிருந்து வேறுபடுதல்

பெரிலியமும் மெக்னீஷியமும் தமது தொகுதியிலுள்ள மற்ற உலோகங்களிலிருந்து சில பண்புகளில் வேறுபடுகின்றன:

(i) இவை உலர்ந்த காற்றினுல் பாதிக்கப்படுவதில்லை.

(ii) இவை சாதாரண வெப்பநிலைகளில் மற்ற உலோகங்களைப் போல நீரைச் சிதைவுறச் செய்வதில்லை.

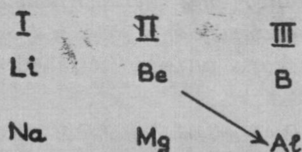
(iii). பெரிலியம், மெக்னீஷியம் கார்பனேட்டுகள் மட்டுமே நீரில் கரைகின்றன.

(iv) அம்மோனியம் குளோரைடு முன்னிலையில் அம்மோனியம் கார்பனேட்டைப் பயன்படுத்தி மற்ற உலோகங்களின் கார்பனேட்டுகளை வீழ்படியச் செய்வது போல இவ்விரு உலோக கார்பனேட்டுகளை வீழ்படிவாகப் பெற முடிவதில்லை.

(v) கால்சியம் ஸ்ட்ரான்ஷியம் உப்புக்கள் சுடருடன் தனி நிறங்களைத் தருவதில்லை.

5-16. பெரிலியத்திற்கும் அலுமினியத்திற்கும் இடையே உள்ள மூலைவிட்டத் தொடர்பு

ஒரு தொகுதியின் முதல் தனிமம் அடுத்து வரும் தொகுதிக்கு இடை நிலையாக விளங்குவதற்கு பெரிலியம் ஒரு சிறந்த எடுத்துக் காட்டாகும். பெரிலியம், மூன்ருவது தொகுதியில் உள்ள அலுமினியத்தைப் பல பண்புகளில் ஒத்துள்ளது.

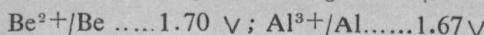


இவ்வித மூலைவிட்டத் தொடர்பிற்கான காரணங்களை முன்பே கண்டோம். பெரிலியத்தின் குறைந்த அளவு, அதிகப் படியான கருவின் மின்னேற்றம் ஆகியவற்றின் விளைவாக மற்ற காரமண் உலோகங்களிலிருந்து அது மாறுபடுகிறது.

பெரிலியம் கீழ்க் காணும் பண்புகளில் அலுமினியத்தை ஒத்துள்ளது:

(i) இரு உலோகங்களும் வீரியங் குறைந்த நேர்மின் தனிமங்களாகும். எனவே இவற்றின் ஹைட்ராக்ஸைடுகள் ஈரியல்புள்ளவை,

(ii) இவ்விரு உலோகங்களின் நியம மின் முனை அழுத்தங்கள் (Standard electrode potentials) ஒரே மாதிரியாக உள்ளன:



Be^{2+}/Be .....1.70 V; Al^{3+}/Al......1.67 V

(iii) அமிலங்களுடனும் காரங்களுடனும் இவை ஒரே மாதிரியாக வினைபுரிகின்றன. கடுங்காரங்களுடன் வினை புரிந்து ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றுகின்றன; பெரில்லேட்டுகளும், அலுமினேட்டுகளும் உண்டாகின்றன.

இவ்வுலோகங்கள் அடர்நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியும் போது செயலறுநிலை (passivity) அடைகின்றன.

(iv) இவ்வுலோகங்களில் அவற்றின் சிறிய அளவு, உயர்ந்த மின்னேற்றம் (Be^{2+}, Al^{3+}) காரணமாக சகபிணைப்புக்களை உண்டாக்கும் தன்மை மேலோங்கி நிற்கிறது. எடுத்துக்காட்டாக, பெரிலியம் சேர்மங்கள், குறைந்த உருகுநிலைகளைக் கொண்டுள்ளன; கரிமக் கரைப்பான்களில் கரையும் தன்மையுடையவை. இவற்றின் சேர்மங்கள் நீருடன் வினைபுரியும்போது எளிதில் நீராற் பகுப்பு அடைகின்றன.

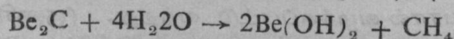
(v) இவ்வுலோக ஆக்ஸைடுகள் வெப்பந்தாங்க வல்லவை.

(vi) அலுமினியத்தைப் போலவே பெரிலியமும் எளிதில் ஹைட்ரைடை உண்டாக்குவதில்லை.

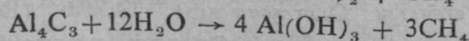
(vii) இவற்றின் ஹாலைடுகள் கரிம கரைப்பான்களில் ஒத்த கரைதிறன்களைக் கொண்டுள்ளன. ஃப்ரீடல்கிராஃப்ட்ஸ் வினையில் அலுமினியம் குளோரைடைப் போல பெரிலியம் குளோரைடும் பயனுடையதாக விளங்குகிறது.

(viii) இவ்வுலோகங்களின் நீரற்ற குளோரைடுகள், உருகிய நிலையில் கூட மின்கடத்திகளாகச் செயல்படுவதில்லை. இப்பண்பு இவை சகபிணைப்பு அமைப்பைக் கொண்டவை என்பதை காட்டுகிறது.

(ix) இவற்றின் அயனிக் கார்பைடுகள் (மெத்தனைடுகள்), Be_2C, Al_4C_3 நீருடன் வினைபுரிந்து மீத்தேனை வெளியிடுகின்றன:



$$Be_2C + 4H_22O \rightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4$$



$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4\ Al(OH)_3 + 3CH_4$$

(x) இவ்விரு உலோகங்களும் இணைந்து ''பெரில்'' (Beryl) என்னும் கனிமத்தில் ($3BeO$, Al_2O_3, $6SiO_2$ கிடைக்கின்றன.

5 (a) பெரிலியம்

(Beryllium)

அணு எண்	4		9.01	←அணு எடைஎண்
அடர்த்தி கி/மி.லி.	1·86		2	←ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை
உருகு நிலை,—°C	1280	Be	1.5	←எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
கொதிநிலை,—°C	1500	பெரிலியம்	9.32	←அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	$1s^2.2s^2$.		h. c. p.	←படிகக் கூட்டமைப்பு

5-17. வரலாறு

1797-ம் ஆண்டில் வாக்குலின் (Vauquelin) என்பவர் பெரில் என்னும் கனிமத்தைப் பகுப்பாய்ந்தபோது அதில் புதியதொரு தனிமம் இருப்பதைக் கண்டுபிடித்தார். இதன் உப்புக்கள் எல்லாம் இனிப்பாக இருந்ததால் முதலில் இத்தனிமம் குளூசினம் (glucinum) என்ற பெயரால் வழங்கப்பட்டு வந்தது. (குளூசினம் என்றால் இனிப்பு என்பது பொருளாகும்). பெரில் (Beryl) என்னும் கனிமத்திலிருந்து தயாரிக்கப்படுவதால் தற்காலத்தில் இது பெரிலியம் எனப் பெயர் பெற்றது. மரகதம் (emerald), இந்திர நீலம் (aqua marine) போன்ற விலைமிக்கக் கற்கள் பெரில் கனிமத்தின் வகைகளாகும்.

5-18. தோற்றம் (கனிப்பொருளியல்)

இலேசான தனிமங்களில் மிக அரிதாகக் காணப்படுவது பெரிலியமாகும்; பூமியின் மேலோட்டில் ஏறத்தாழ 0.005% அளவே காணப்படுகிறது. பெரிலியத்தின் முக்கிய கனிமங்களாவன:

(i) பெரில் (Beryl)–பெரிலியம் அலுமினியம் சிலிகேட் $3BeO.\ Al_2O_3.\ 6SiO_2$.........11–15% BeO.

(ii) ஃபெனசைட் (phenacite)–$Be_2\ SiO_4$ ..45% BeO.

(iii) கிரைசோபெரில், (chrysoberyl) $BeO.\ Al_2O_3$...7% BeO.

(iv) யூக்ளேஸ் (euclase)......$Be\ (AlOH)\ SiO_4$.

(v) ஹாம்பெர்கைட் (Hambergite) $Be_2\ (OH)\ BO_3$.

(vi) பெரிலோனைட், (Berylonite)...... $NaBePO_4$.

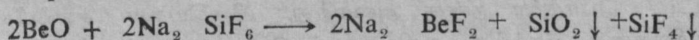
முதல் இரண்டு கனிமங்களைத் தவிர மற்றவை அரிதாகக் கிடைப்பனவாகும். இந்தியாவில் பீஹார், ராஜஸ்தான், ஆந்திரா ஆகிய மாநிலங்களில் பெரில் படிவுகள் காணப்படுகின்றன.

5-19. பிரித்தெடுத்தல் (உலோகவியல்)

பெரில் என்னும் கனிமத்திலிருந்து பெரிலியம் பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது. இதற்காக இரண்டு முறைகள் கையாளப்படுகின்றன.

(1) ஃபுளூரைடாக உருக்குதல்

(i) கோப்பாக்ஸ் முறை (**copaux method**): நன்கு தூளாக்கப்பட்ட பெரில் கனிமத்தை இருமடங்கு சோடியம் சிலிக்கோ ஃபுளூரைடு சேர்த்து 850°C வரைச் சூடேற்ற வேண்டும். ஃபுளூரினேற்றம் நிகழ்ந்து சோடியம் பெரிலியம் ஃபுளூரைடு, Na_2BeF_4 உண்டாகிறது:

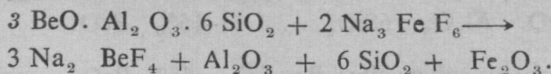


$$2BeO + 2Na_2\ SiF_6 \longrightarrow 2Na_2\ BeF_2 + SiO_2\downarrow + SiF_4\downarrow$$

அலுமினியம் கரையாத சோடியம் அலுமினியம் ஃபுளூரைடாக, $Na_3\ AlF_6$, மாற்றப்படுகிறது. கொதிக்கும் நீரை இவற்றுடன் சேர்த்தால் பெரிலியம் உப்பு மட்டும் கரைந்துவிடும். ஏனையவை வண்டலாக நின்றுவிடும். ஆனல் இம்முறையில் அதிகமான அளவு சோடியம் சிலிக்கோ ஃபுளூரைடு தேவைப்படுகிறது.

(ii) காவேக்கி முறை **(Kawecki Process)**:

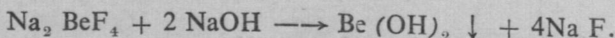
1943-ல் காவேக்கி என்பவர் சோடியம் சிலிக்கோ ஃபுளூரைடு வீணுவதைத் தவிர்க்கும் வகையில் மேற்கண்ட முறையை மாற்றி அமைத்தார். சோடியம் ஃபெர்ரி ஃபுளூரை டை (Na_3FeF_6)ப் பயன்படுத்தும்போது கனிமத்திலுள்ள பெரிலியம் ஆக்ஸைடு மட்டுமே வினைபுரிகிறது.



$$3\,BeO.\,Al_2O_3.\,6\,SiO_2 + 2\,Na_3\,Fe\,F_6 \longrightarrow$$
$$3\,Na_2\,BeF_4 + Al_2O_3 + 6\,SiO_2 + Fe_2O_3.$$

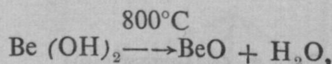
பெரிலியம் ஃபுளூரைடை வெந்நீரைப் பயன்படுத்தி மற்ற கசடுகளிலிருந்து பிரித்து விடலாம்.

சோடியம் பெரிலியம் ஃபுளூரைடுடன் அடர் NaOH சேர்த்து வினைபுரிய விட்டால் பெரிலியம் ஹைட்ராக்ஸைடு வீழ்படி வாகிறது.



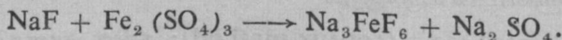
$$Na_2\,BeF_4 + 2\,NaOH \longrightarrow Be\,(OH)_2 \downarrow + 4Na\,F.$$

பெரிலியம் ஹைட்ராக்ஸைடை உலர வைத்து 800°C வரைச் சூடேற்றினுல் தூய பெரிலியா, BeO, கிடைக்கிறது.



$$Be\,(OH)_2 \xrightarrow{800°C} BeO + H_2O,$$

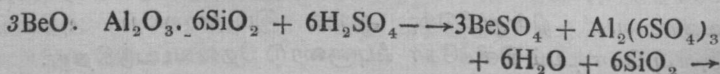
குறிப்பு: Be $(OH)_2$ உடன் வினைபொருளாகக் கிடைக்கும் NaF-ஐப் பயன்படுத்தி மீண்டும் $Na_3\,FeF_6$ பெற முடிவது இம் முறையின் சிறப்பாகும்.



$$NaF + Fe_2\,(SO_4)_3 \longrightarrow Na_3FeF_6 + Na_2\,SO_4.$$

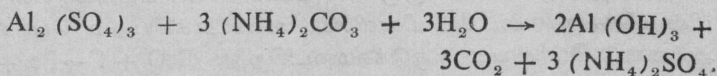
(2) காரத்துடன் உருக்குதல்

(i) தூளாக்கிய பெரில் கனிமத்தை இருமடங்கு KOH அல்லது K_2CO_3 உடன் சேர்த்து உருக்க வேண்டும். உருக்கப் பட்ட பொருளை நன்கு அரைத்து மிகுதியான சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து ஆவியாக்கப்படுகிறது. வண்டலை நீருடன் வினைப்படுத்திஞல் பெரிலியம், பொட்டாசியம், அலுமினியம் ஆகியவற்றின் சல்ஃபேட்டுகள் கரைசலில் கிடைக்கின்றன. சிலிக்கா கரையாத பொருளாகத் தங்கி விடுகிறது.



$$3BeO.\;Al_2O_3.\,6SiO_2 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 3BeSO_4 + Al_2(6SO_4)_3$$
$$+ 6H_2O + 6SiO_2 \rightarrow$$

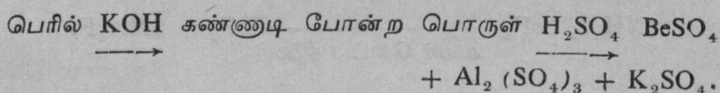
கரைசலை ஏற்ற அளவுவரை ஆவியாக்கினால் பெரும்பாலும் எல்லா அலுமினியமும், பொட்டாசியம் அலுமினியம் சல்ஃபேட் (படிகாரம்) படிகங்களாக நீக்கப்படுகிறது. மூலக்கரைசலில் பெரிலியம் சல்ஃபேட்டும், சிறிதளவு பொட்டாசியம், அலுமினியம் சல்ஃபேட்டுகளும் உள்ளன. சூடான, செறிந்த அம்மோனியம் கார்பனேட்டுக் கரைசலுடன் இக்கரைசலைச் சேர்த்தால் எஞ்சியுள்ள அலுமினியம், அயர்ன் முதலியவை ஹைட்ராக்ஸைடுகளாக வீழ்படிவாகக் கிடைக்கின்றன; இவை வடிகட்டி அகற்றப்படுகின்றன.



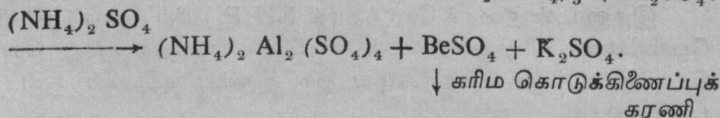
$$Al_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3CO_2 + 3(NH_4)_2SO_4.$$

வடிநீரிலுள்ள கார பெரிலியம் கார்பனேட்டைக் கொதிக்க வைத்து பிரித்தெடுத்து, நன்கு சூடேற்றினால் பெரிலியம் ஆக்ஸைடு வெண்தூளாகக் கிடைக்கும்.

(ii) சாயெர்-கெல்கிரன் முறை (Sawyer and kiellgren process) தூளாக்கப்பட்ட பெரில் கனிமத்தை இருமடங்கு KOH-உடன் சேர்த்து நன்கு உருக்கிய பின்பு தண்ணீரில் குளிரச் செய்தால் கண்ணாடி போன்ற பெரில் உண்டாகிறது. இதனுடன் சுடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து வினைப்படுத்தினால் $BeSO_4$ கிடைக்கிறது. இக்கரைசலை அம்மோனியா சேர்த்து நடுநிலையாக்கிய பின்பு கரிம கொடுக்கிணைப்புக் கரணியை (organic chelating agent)ச் சேர்த்து $BeSO_4$–ஐப் பிரித்தெடுக்கலாம்; இவ்வாறாக மாசுகள் அகற்றப்படுகின்றன. பின்னர் அடர்ந்த சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலைச் சேர்த்து வினைப்படுத்தினால் $Be(OH)_2$ வீழ்படிவு கிடைக்கிறது; இதனைக் காய்ச்சி BeO பெறலாம்.

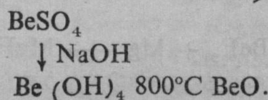


$$\text{பெரில்} \xrightarrow{KOH} \text{கண்ணாடி போன்ற பொருள்} \xrightarrow{H_2SO_4} BeSO_4 + Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4.$$



$$\xrightarrow{(NH_4)_2SO_4} (NH_4)_2Al_2(SO_4)_4 + BeSO_4 + K_2SO_4.$$

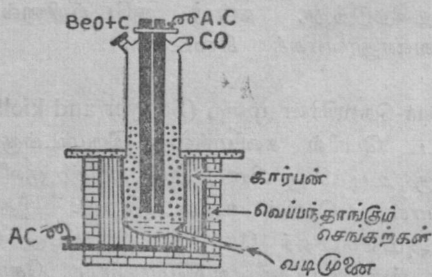
↓ கரிம கொடுக்கிணைப்புக் கரணி



$$BeSO_4 \xrightarrow{NaOH} Be(OH)_4 \xrightarrow{800°C} BeO.$$

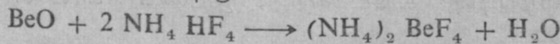
(3) பெரிலியாவிலிருந்து பெரிலியம் உலோகத்தைப் பெறுதல்

(1) பெரிலியம் ஆக்ஸைடு சுட்ட கரியுடன் (coke) கலந்து மாற்று மின்னோட்டத்தை (A.C)க் கொண்டுள்ள மின்உலையில் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. உலையின் அடிப்பாகத்தில் கலவையைத் தாங்கி நிற்கும் கார்பன் மூசையைச் சூழ்ந்து வெப்பந்தாங்கும் செங்கற்கள் அடுக்கப்பட்டுள்ளன; இக்கார்பன் மூசை ஒரு மின்முனையாகவும், அதில் தொங்கவிடப்பட்டுள்ள கார்பன் தண்டுகள் மற்றொரு மின்முனையாகவும் பயன்படுகின்றன. மின்முனைகளுக்கிடையே மின்வில்லை உண்டாக்கியதும் பெரிலியம் ஆக்ஸைடு பெரிலியமாக ஒடுக்கமடைகிறது: $BeO + C \rightarrow Be + CO$ மூசையின் அடியிலுள்ள துவாரத்தின் வழியாக பெரிலியம் அகற்றப்படுகிறது *(படம். 29).*

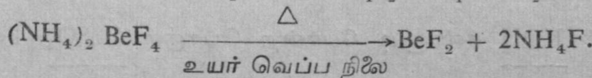


படம் 29. பெரியத்தைப் பிரித்தெடுத்தல்

(ii) பெரிலியம் ஆக்ஸைடை அம்மோனியம் ஹைட்ரஜன் ஃப்ளூரைடுடன் சேர்த்து நன்கு சூடேற்றினால் பெரிலியம் ஃப்ளூரைடு கிடைக்கிறது:



$$BeO + 2\,NH_4\,HF_4 \longrightarrow (NH_4)_2\,BeF_4 + H_2O$$



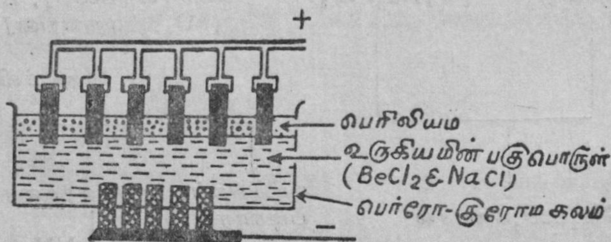
$$(NH_4)_2\,BeF_4 \xrightarrow[\text{உயர் வெப்ப நிலை}]{\triangle} BeF_2 + 2NH_4F.$$

இதனுடன் நீரைச் சேர்த்தால் NH_4F நீரில் கரைந்து விடும். பெரிலியம் ஃப்ளூரைடுடன் மெக்னீஷயத்தைச் சேர்த்து கிராஃபைட் பூச்சுடன் கூடிய ஓர் இரும்பு உலையில் சூடேற்றப் படுகிறது.

$BeF_2 + Mg \longrightarrow MgF_2 + Be +$ வெப்பம் முதலில் இவ் வினையைத் தூண்டுவதற்குத் தான் வெப்பம் தேவை. வினையில் வெளியிடப்படும் வெப்பமே எடுத்துக் கொண்ட பொருளை உருக்கி விடப் போதுமானதாகும். பெரிலியம் உலோகத்தூள் மெக்னீஷியம் ஃப்ளூரைடு கசடிலும் கலந்து நிற்கும். வினையில்

பங்கு பெருமல் ஓரளவு BeF_2 மிகுந்திருக்கலாம். இக்கலவையை அம்மோனியம் ஃபுளூரைடு கரைசலுடன் வினைப்படுத்தினுல் $(NH_4)_2 BeF_4$ உண்டாகிறது. இதனைச் சூடேற்றி கசடையும் உலோகத்தையும் பிரிக்கலாம். இவ்வாறு தயாரிக்கப்படும் பெரிலியம் சிறுசிறு மணிக்கற்கள் (pebbles) வடிவில் கிடைக்கிறது.

(iii) அமெரிக்க முறை: பெரிலியம், சோடியம் குளோரைடு களின் கலவையை ஃபெர்ரோ-குரோம் (ferro chrome) பாத்திர மொன்றில் எடுத்துக்கொண்டு 820° வெப்பநிலையில் மின்னுற் பகுக்கப்படுகிறது. பெரிலியம் எதிர்மின் முனையில் வெளியிடப் படுகிறது; அது மின்னும் நுண்தகடுகளாக (flakes)க் கிடைக்கிறது (படம். 30).



படம் 30. பெரிலியத்தைப் பிரித்தெடுத்தல்

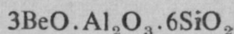
உலோகத்தை தூய்மையாக்கல் பெரிலியத்தில் மிகச் சிறிதளவு மாசு கலந்திருந்தால்கூட அதன் எந்திரவியல் பண்புகள் பெரிதும் குறைக்கப்படுகின்றன. பண்படா உலோகத்தை வெற்றிடத்தில் காய்ச்சினுல் (2000°C) தூய உலோகம் (99.97%) கிடைக்கிறது. இது உயர்ந்த கம்பியாகும் தன்மையும் மீள் தன்மையும் பெற் றுள்ளது. உலோகத்தை ஹைட்ரஜனில் ஆவியாக்குதல் மூலமும் தூய நிலையில் பெறலாம்.

5–20. பண்புகள்

இயல்பியல் பண்புகள்: இது சாம்பல் நிறம் கலந்த வெண் மையான உலோகம். இது கடினத் தன்மையும் நொறுங்கும் இயல்பும் கொண்டுள்ளது; நல்ல மெருகேற்கும் தன்மை யுடையது; இலேசான உலோகமாகும். இது அதிகமான உருகு நிலையைக் கொண்டுள்ளது. இதன் ஒப்பு அடர்த்தி 1.86 ஆகும். இது குறிப்பிடத்தக்க மீள் தன்மை உடையது. இது அறுகோண படிக அமைப்பைக் கொண்டுள்ளது.

செயல்முறைச் சுருக்கம்:

பெரில்



ஃபுளூரினேற்றம்

கோபாக்ஸ் முறை (Na_2SiF_6)

காவேக்கி முறை (Na_3FeF_6)

Na_2BeF_4 கரைசல்

KOH-உடன் உருக்குதல்; அடர் H_2SO_4-உடன் வினை; நீர் சேர்த்தல்.

கரைசல் [$BeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ முதலியன]

அடர்வித்தல்

படிகங்கள்: படிகாரம்

மூலக்கரைசல்

$NH_4)_2CO_3$

$BeSO_4$ கரைசல்

கரிம கொடுக் கிணைப்பு கரணி

$BeSO_4$

NaOH

$Be(OH)_2$

சூடேற்றுதல்

BeO

NH_4HF_2

$(NH_4)_2BeF_4$ கரைசல்

வெப்பச்சிதைவு

BeF_2

மெக்னீஷியத்துடன் ஒடுக்குதல்

Be மணிகள் (pebbles).

$BeO + C + Cl_2$

குளோரினேற்றம்

$BeCl_2$

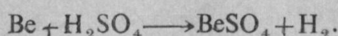
NaCl சேர்த்து மின்னாற் பகுத்தல்

நுண்தகடுகள் (flakes) **Be**

வேதிப் பண்புகள் (1) சாதாரண வெப்ப நிலையில் பெரிலியம் உலர் காற்றினால் பாதிக்கப்படுவதில்லை. ஆனால் இதை ஆக்ஸிஜனில் சிவக்கச் சூடு செய்தால், இதன் மேற் பரப்பில் மெல்லிய ஆக்ஸைடு படலம் உண்டாகிறது. காற்றில் இதனை 1200°C க்கு மேல் சூடேற்றினால் நன்கு எரிந்து, ஆக்ஸைடையும், BeO, சிறிது நைட்ரைடையும் தருகிறது.

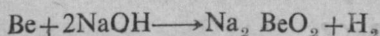
2. நீருடன் இது வினைபுரிவதில்லை; மெக்னீஷியத்தைப்போல இது நீராவியைச் சிதைவுறச் செய்வது கிடையாது.

3. நீர்த்த அமிலங்களில் கரைந்து ஹைட்ரஜனை வெளி யேற்றுகிறது.



$$Be + H_2SO_4 \longrightarrow BeSO_4 + H_2.$$

4. இது கடுங்காரத்துடன் வினைபுரிந்து (அலுமினியத்தைப் போல) ஹைட்ரஜனைத் தருகிறது:



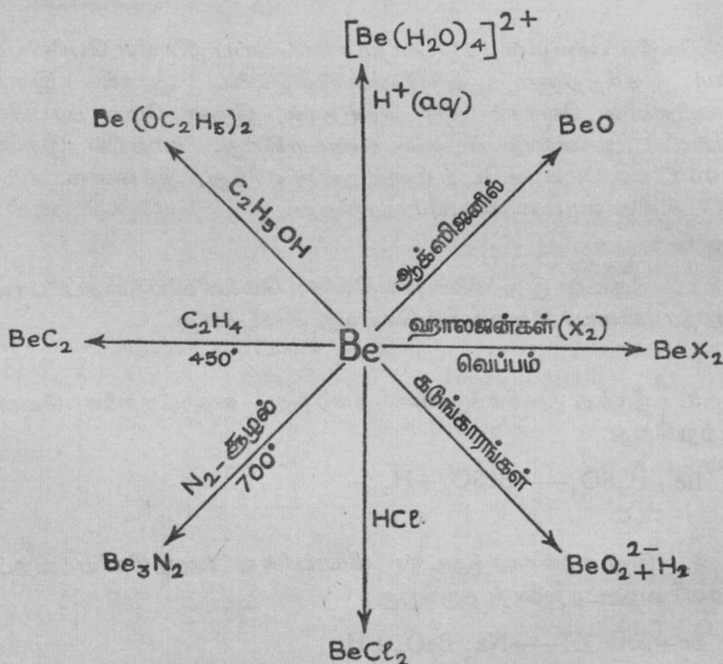
$$Be + 2NaOH \longrightarrow Na_2\,BeO_2 + H_2$$

சோடியம் பெரில்லேட்

5. இது சூடான அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் SO_2-ஐத் தருகிறது.

$$Be + 2H_2SO_4 \longrightarrow BeSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$ நைட்ரிக் அமிலத்துடன் இது செயலறு நிலை அடைகிறது.

6. இது ஹாலஜன்கள், சல்ஃபர் ஆகியவற்றுடன் கூடுகிறது. மின் உலைகளில் கார்பன், போரான், சிலிக்கன் ஆகியவற்றுடனும் இணைகிறது. மற்ற உலோகங்களுடன் கூடி உலோகக் கலவை களைத் தருகிறது.



பெரிலியத்தின் சில முக்கிய வினைகளாவன:

5–20. பயன்கள் (*தொழிலியல்*)

(*1*) பெரிலியத்தின் முக்கிய பயன் அது மற்ற உலோகங்களுடன் சேர்ந்து பயனுடைய உலோகக் கலவைகளைத் தருவதாகும். பெரிலியம்–காப்பர் கலவை (*1.6—2.75%* Be) பொன்னிறத்துடனும் உயர் பண்புகளைக் கொண்டும் விளங்குகிறது. Be-Cu கலவையினுல் செய்த கடிகாரங்கள் காந்த சக்தியினுல் பாதிக்கப்படாமல் உள்ளன. பெரிலியம் வெண்கலங்களைக்கொண்டு கம்பிச் சுருள்கள், வளையங்கள் ஆகியவை செய்யப்படுகின்றன.

உலோகக் கலவை பெயர்	Be %	Ni %	Cr %	Co %	Mo %	W %	Fe %	பயன்
(i) நெவரோக்ஸ் (Nevarok)	*0.5*	*30*	—	—	—	*8*	*61.5*	கடிகார கம்பிச் சுருள்கள்
(ii) கான்ட்ராசிட் (contracid)	*0.6*	*60*	*15*	—	*7*	—	*17.4*	அறுவை மருத்துவக் கருவிகள்
(iii) டிக்கோனியம் (Ticonium)	*1.5*	*36*	*29.5*	*27*	*6*	—	—	பல் மருத்துவம்

(2) இது நியான் விளக்குகளில் மின் முனைகளாகப் பயன் படுகிறது. இதன் உயர்ந்த உருகு நிலையும் அரிமானத் தடை இயல்பும் இதற்கு காரணங்களாகும்.

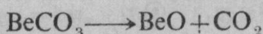
(3) X-கதிர்க் குழாய்களில் ஜன்னல்களைச் செய்வதற்குப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இதுவரை பயன்படுத்தப்பட்ட தனி மங்களைவிட இது 17 மடங்கு இக் கதிர்களை ஊடுருவவிடும் இயல்புடையது.

(4) அணு உலைகளில் நியூட்ரான்களின் வேகத்தைக் குறைக்கும் தணிப்பானாக (moderators) இவ்வுலோகம் பயன் படுகிறது.

(5) பெரிலியம், ஆக்ஸிஜன்–நீக்கியாக (deoxidiser) குறிப் பாக காப்பர் வார்ப்படத்தில் பயன்படுகிறது.

5–21. பெரிலியத்தின் சேர்மங்கள்

(1) பெரிலியம் ஆக்ஸைடு, **BeO** (பெரிலியா) பெரிலியா கார்பனேட், ஹைட்ராக்ஸைடு அல்லது நைட்ரேட்டைச் சூடேற்றி இது பெறப்படுகிறது.



$BeCO_3 \longrightarrow BeO + CO_2$

இது வெண்மையான, வெப்பந்தாங்க வல்ல தூளாகும்; இது அறுகோண அமைப்பில் படிகமாகிறது. இதன் உருகு நிலை 2450°C ஆகும். இது கெட்டியானது. படிகக் கல்லையும் சிராய்க்க வல்லது. இது நீரில் கரைவதில்லை; நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் மற்றும் நைட்ரிக் அமிலங்களில் கரையும். இது தனது வினைகளில் அலுமினாவை ஒத்து காணப்படுகிறது. இதன் மீது எதிர்மின் கதிர்கள் படும்படி செய்தால் அழகான நீல நிறத்துடன் ஒளி மினுங்கும் (blue phosphorescence) இயல்புடையது. பெரிலியா மூசைகளைத் தயாரிக்கவும், நன்றாக பிரகாசிக்கக்கூடிய (கனல் ஒளிர்வு தரும்) வாயு மாண்டில்களை (incandescent gasmantles)த் தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது. கடின உலோகக் கலவைகளுக்கு மெருகேற்றும் தேய்க்கும்பொருளாக (abrasive) பயன்படுகிறது.

(2) பெரிலியம் ஹைட்ராக்ஸைடு, **$Be(OH)_2$**: நீரில் கரையும் ஒரு பெரிலியம் உப்புக்கரைசலுடன் அம்மோனியாவைச் சேர்த் தால் $Be(OH)_2$ வெண்ணிற, பசைபோன்ற வீழ்படிவாகக் கிடைக் கிறது. இதனைச் சிவக்கச் சூடு செய்தால் BeO உண்டாகிறது.

இது ஈரியல்புடையது; அமிலங்களுடனும், காரங்களுடனும் வினை புரிகிறது. சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடில் கரைந்து சோடியம் பெரிலேட்டைத் தருகிறது. (Na_2BeO_2). பெரிலியம் ஹைட்ராக்ஸைடு நீரில் கரையாது.

(3) பெரிலியம் ஃபுளூரைடு, **BeF_4**: அம்மோனியம் ஃபுளூவோ பெரில்லேட் $(NH_4)_2BeF_4$, என்னும் இரட்டை உப்பைக் காற்றுப் படாமல் (அல்லது கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு முன்னிலையில்) சூடேற்றி இதனைத் தயாரிக்கலாம். இது நீரில் நன்றாகக் கரையும். பெரிலியத்தைப் பொருத்தவரையில் அதன் குளோரைடு, புரோமைடு, அயோடைடு ஆகியவைகளைவிட ஃபுளூரைடுதான் நீரில் நன்றாகக் கரையக் கூடியதாகும். இதனைச் சோடியம், பொட்டாசியம் அல்லது மக்னீஷியத்துடன் சூடேற்றினால் பெரிலியம் உலோகம் தனித்துக் கிடைக்கிறது.

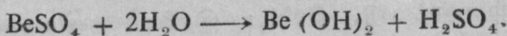
(4) பெரிலியம் குளோரைடு, **$BaCl_2$**: பெரிலியம் ஆக்ஸைடும் கார்பனும் கலந்த கலவையைக் குளோரினில் சூடு செய்தால் நீரற்ற $BeCl_2$ கிடைக்கிறது. இது வெண்மையான படிக வடிவுடையத் திண்மமாகும் (உ. நி. 440). இது நீர் உறிஞ்சும் பொருளாகும். இது நீரில் கரையும்போது மிகுந்த வெப்பத்தை வெளியிடும்; இவ்வுப்பின் HCl கரைசலிலிருந்து 4 நீர் மூலக் கூறுகளுள்ள படிகங்களாக $[Be(H_2O)_4]Cl_2$, கிடைக்கிறது. இது ஆல்கஹால், குளோரோஃபார்ம், பென்ஸீன் போன்ற கரைப்பான்களில் கரையும். ஈதருடன் $BeCl_2.2(C_2H_5)_2O$ என்னும் கூட்டுச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. பதங்கமான $BeCl_2$ உலர் அமோனியாவுடன் நிலையான டெட்ரா-அமீனை, $Be(NH_3)_4Cl_2$ உண்டாக்குகிறது. பெரும்பாலான கனிம உப்புக்கள் $[Be[H_2O]_4]^{2+}$ அயனியையுடைய நான்கு நீர் மூலக்கூறுகளை உண்டாக்குகின்றன.

$BeCl_2$ இருமுனை திருப்புதிறம் (dipolemoment) கொண்டிருப்பதில்லை. எனவே இம்மூலக்கூறு நெடுக்கையான (limean) உள்ளமைப்புடையது என அறிகிறோம்; இது Sp-இணைதிறன் நிலையில் Be இருப்பதைக் காட்டுகிறது. உருக்கிய நிலையில் (440°-ல்) $BeCl_2$ அயனி இயல்புடைய ஹாலைடிற்கும் (Nacl) சகபிணைப்புடைய ஹாலைடிற்கும் (Ccl_4) இடைப்பட்ட மின்கடத்து திறனைக் கொண்டுள்ளது. இச்சேர்மம் கரிமக்கரைப்பான்களில் கரைகிறது. $AlCl_3$-ஐப்போல ஃப்ரீடல்-க்ராப்ட் வினையில் வேக மாற்றியாகச் செயல் படுகிறது. இவ்வாறாக இது ஒரு லூயி அமிலமாக (Lewis acid), அதாவது கார மூலத்திலுள்ள இணையாத எலெக்ட்ரான் ஜோடியுடன் சகபிணைப்பு உண்டாக்கும் ''எலெக்ட்ரான் வாங்கி'' (electron acceptor) யாக இயங்குகிறது.

$Na_2Be_2Cl_4$ போன்ற பல இரட்டை உப்புக்களை BeCle உண்டாக்குகிறது; எனினும் $BeCl_4^{2-}$ அயனி BeF_4^{2-} அயனியைப் போல கரைசலில் காணப்படுவதில்லை.

(5) பெரிலியம் நைட்ரேட்டு, **$Be(NO_3)_2.4H_2O$**: பெரிலியம் கார்பனேட்டை அல்லது ஹைட்ராக்ஸைடை நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, கரைசலை ஆவியாக்கி இதனைப் பெறலாம். $[Be(H_2O)_4](NO_3)_2$ இது நல்ல நீர் உறிஞ்சும் படிகப் பொருளாகும்; 60·5°–ல் தனது படிக நீரிலேயே உருகிப் போய்விடும். இது ஆல்கஹாலில் கரையும். இது வாயு மேன்டில்களுக்கு கடினத் தன்மையூட்டும் பொருளாகப் பயன்படுகிறது.

(6) பெரிலியம் சல்ஃபேட்டு **$BeSO_4$**: பெரிலியம் ஆக்ஸைடு அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து இச்சேர்மத்தை உண்டாக்குகிறது. கிடைக்கும் கரைசலைக் குளிர்வித்தால் படிக நீருடைய உப்பு $[Be(H_2O)_4]SO_4$ படிகங்களாகப் பிரிகிறது. இது கரைசலில் நீராற் சிதைவுற்று ஹைட்ராக்ஸைடைத் தருகிறது.



$$BeSO_4 + 2H_2O \longrightarrow Be(OH)_2 + H_2SO_4.$$

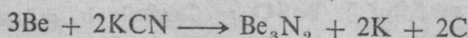
(7) கார பெரிலியம் அசெட்டேட்டு, **$Be_4O(CH_3COO)_6$**: பெரிலியம் ஹைட்ராக்ஸைடைத் தூய அசெட்டிக் அமிலத்தில் கரைத்து, சிறிது நீர் சேர்த்துக் கரைசலை உலரும்வரை ஆவியாக்க வேண்டும். பிறகு குளோரோஃபாமைச் சேர்த்தால் கார பெரிலிய அசெட்டேட் மாத்திரம் கரைகிறது; இதனைப் பிரித்தெடுத்து கரைப்பானை ஆவியாக்கிச் சேர்மத்தைப் பெறலாம். இது வெண்ணிறப் படிகங்களாகும். இது சக பிணைப்புள்ள சேர்மம், நீரில் கரையாது. ஆனால் தூய அசெட்டிக் அமிலம், ஈதர், குளோரோஃபார்ம், கார்பன் டெட்ரா-குளோரைடு ஆகிய கரைப்பான்களில் கரையும்.

(8) பெரிலியம் போரைடு, Be_2B: இது 1400°C—ல் தனிமங்களின் நேரடிச் சேர்க்கையினால் உண்டாகிறது.

(9) பெரிலியம் அசெட்டிலைடு, BeC_2 : 450°-ல் பெரிலிய உலோகத்தின் மீது அசெட்டிலீனைச் செலுத்தி இதனைத் தயாரிக்கலாம். இது நீர், காரம், அல்லது அமிலங்களுடன் வினை புரியும்போது அசெட்டிலீன் உண்டாகிறது.

(10) பெரிலியம் மெத்தனைடு Be_2C: *1300°*-க்குத் தனிமங்களைச் சூடேற்றி இதனைப் பெறலாம். அல்லது பெரிலியம் ஆக்ஸைடும் கார்பனும் கலந்த கலவையை 2000°Cக்குச் சூடேற்றி இதனைத் தயாரிக்கலாம். இது செங்கல் சிவப்பு நிறமுடைய சேர்மம். இது கண்ணுடியையும் படிகக் கல்லையும் சிராய்க்கும் (தேய்க்கும்) அளவிற்கு கடினமானது. இது நீருடன் மெதுவாகவும் சூடான, நீரிய காரங்களுடன் விரைவாகவும் வினைபுரிந்து மீத்தேனைக் கொடுக்கிறது.

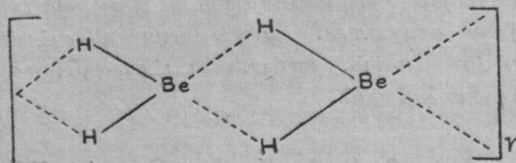
(11) பெரிலியம் நைட்ரைடு Be_2N_2: இது நைட்ரஜன் சூழலில் பெரிலியம் உலோகத்தை *900°*-க்கு சூடேற்றி தயாரிக்கப்படுகிறது. இவ்வுலோகத்தையும் பொட்டாசியம் சயனைடையும் 700°C-க்கு சூடேற்றி தயாரிப்பது மற்ருெரு முறையாகும்.



$$3Be + 2KCN \longrightarrow Be_3N_2 + 2K + 2C$$

இது வெண்மையான, படிகத்தூளாகும், (உ. நிலை 2200°C). இதனை நீர், அமிலங்கள் அல்லது காரங்களுடன் வினைப்படுத்திஞல் அம்மோனியா விடுவிக்கப்படுகிறது.

(12) பெரிலியம் ஹைட்ரைடு, **BeH_2**: இதனைத் தனிமங்களின் நேரடிச் சேர்க்கையினுல் தயாரிக்க முடிவதில்லை; லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு ($Li\,Al\,H_4$), $(Ch_3)_2\,Be$ மீது வினைபுரிவதால் கிடைக்கிறது. இந்த ஹைட்ரைடு எளிதில் ஆவியாகாத் திண்மம். இது அயனிப்பிணைப்பிற்கும் சகபிணைப்பிற்கும் இடைப்பட்ட நிலையையுடைய சேர்மமாகும். (BeH_2)–ன் பண்புகள் அது போரேன்களை (Borones)ப் போல ஹைட்ரஜன் பாலம் (Hydrogen bridging) கொண்ட பல படிகளாக இருப்பதைக் குறிக்கின்றன.



இது நீருடன் விரைவுடன் வினைபுரியும்; இது ஒரு திறன்மிக்க ஒடுக்கியாகும்.

5–22. பெரிலியத்தின் நீரிய வேதியியல் (Aqueous Chemistry of Beryllium)

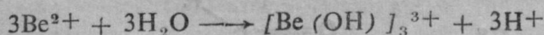
அடர் அமிலக்கரைசல்களில் பெரிலியமானது $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ அயனிகளாக உள்ளது. பல உப்புக்களிலும் இந்நீர் மூலக்கூறுகள்

கெட்டியாகப் பிணைக்கப்பட்டுள்ளன. எடுத்துக்காட்டாக, $[Be(H_2O)_4]Cl_2$-ஆனது பாஸ்ஃபரஸ் பென்டாக்ஸைடைப் பயன் படுத்தி நீரகற்ற முயன்றாலும் தன்னிடமுள்ள நீரை இழப்பதில்லை.

எல்லா பெரிலிய உப்புக்களின் கரைசல்களும், பெரிலியம் அயனி நீராற்சிதைவடைவதால் அமிலப் பண்பை கொண்டுள் ளன. இக்கரைசல்களில் குறிப்பிடத்தக்க அளவு பெரிலியம் ஆக்ஸைடு அல்லது ஹைட்ராக்ஸைடு கரையும். Be—O—Be, Be—OH—Be பாலங்கள் கொண்ட ஆக்ஸோ, ஹைட்ராக்ஸோ அணைவுச் சேர்மங்களை Be விரைந்து உண்டாக்குவதே இதற்குக் காரணமாக இருக்கலாம்.

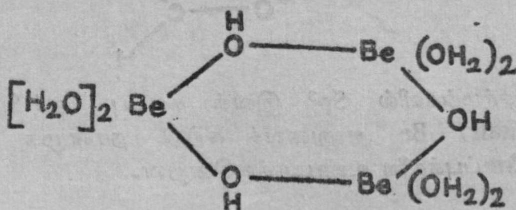
$Be(OH)_2$ வீழ்படிவாகும்போது நிகழ்வதைக் காண்போம். ஒவ்வொரு Be^{2+} அயனியுடனும் n எண்ணுடைய OH^- அயனிகள் சேர்க்கப்படுவதாகக் கொள்வோம். $n=1$ ஆக இருக்கும்போது கரைசல்கள் தெளிவாக உள்ளன. n-ன் மதிப்பு ஒன்றிற்கு மேற்படும்போது $(n>1)$ வீழ்படிவாக்கல் தொடங்குகிறது. ஹாலைடு கரைசல்களில் $n=2$ ஆக இருக்கும்போது வீழ்படிவாதல் நிறைவு பெறுகிறது. ஆனால் மற்ற அயனிகளுடன் $n=1.8—1.9$ ஆக இருக்கும்போதே நிறைவுறுகிறது. இதிலிருந்து பெரிலிய ஹைட்ராக்ஸைடு வீழ்படிவுடன் SO_4^{2-} NO_3^- அல்லது ClO_4^- அயனிகளும் அடங்கியுள்ளன எனத் தெரிகிறது.

$n>1$ ஆக இருக்கும்போதுதான் வீழ்படிதல் நிகழ்கிறது என்பதிலிருந்து கரையும் தன்மையுள்ள $[Be(OH)^+]_n$ இனங்கள் (Species) உள்ளன எனத் தெரிகிறது. நீர்த்த கரைசல்களில் $[Be(OH)]_3^{3+}$ அயனிகள் முக்கிய இனங்களாக உள்ளன என்பதற்கும் மிக நீர்த்த கரைசல்களில் Be_2OH^{3+}, $Be(OH)_2$ உள்ளன என்பதற்கும் சான்றுகள் கிடைத்துள்ளன.



$$3Be^{2+} + 3H_2O \longrightarrow [Be(OH)]_3^{3+} + 3H^+$$

இச்சமநிலைகளெல்லாம் விரைவுடன் ஏற்படுகின்றன $[Be(OH)]_3^{3+}$ -ன் உள்ளமைப்பு கீழ்க்கண்டதாக இருக்கலாம்.



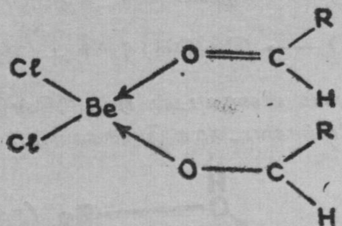
5–23. பெரிலியத்தின் அணைவுச் சேர்மங்கள்

பெரிலியம் அயனி Be^{2+} அளவில் சிறியதாலும் இரட்டை மின்னேற்றம் உடையதாலும் சகபிணைப்புண்டாக்கும் இயல்பு அதில் மேலோங்கி நிற்கிறது. நடுநிலையான பெரிலியம் தனது உச்ச சகபிணைப்பான நான்கினைப் பெற்று விளங்குகிது.

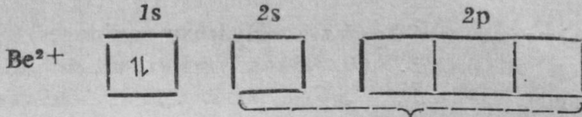
நைட்ரஜன் அணைவுச் சேர்மங்கள்: பெரிலியம் குளோரைடு புரோமைடு அயோடைடு ஆகியவை 4, 6, அல்லது 12 அம்மோனியா மூலக்கூறுகளை ஏற்று அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகின்றன. ஆனால் இவைகளில் டெட்ரா அமீன்களே நிலையானவை. (எ-டு) $[Be(NH_3)_4]Cl_2$. எனினும் இச்சேர்மம் நீரால் சிதைவுறுவது பெரிலியம் அயனிக்கு நீரிடம் உள்ள நாட்டம் அம்மோனியாவிடம் உள்ள கவர்ச்சியை விட அதிகம் எனக் காட்டுகிறது. பெரிலியத்திற்கு நைட்ரஜனைவிட ஆக்ஸிஜனே வலிவுமிக்க வழங்கி என்பதையும் காட்டுகிறது.

பெரிலியம் குளோரைடு ஈதர் கரைசலில் பல அமீன்களுடன் இணைந்து அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகிறது. மீத்தைல மீன் டெட்ரா–அமீனையும், மற்றவை டை–அமீன்களையும் தரு கின்றன. (எ–டு) : $BeCl_2.4CH_3.NH_2$ பிரிடின் சேர்ந்த அணைவுச் சேர்மம், $BeCl_2.2C_2H_5N$, 156°-ல் உருகுகிறது. பெரிலியம் குளோரைடு 3 மூலக்கூறுகள் ஹைட்ரஸீன் அல்லது ஃபீனைல் ஹைட்ரஸீனை ஏற்கும் இயல்புடையது.

நீரற்ற $BeCl_2$, $BeBr_2$, BeI_2 ஆகியவை ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள், ஈதர்கள் முதலியவற்றுடன் ஒருங்கிணைதல் மூலம் அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகின்றன.



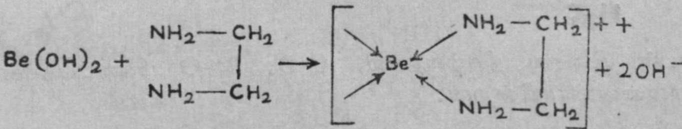
இச் சேர்மங்களில் Sp^3 இனக் கலப்பு ஆர்பிட்டல்கள் (hybrid orbitals) Be அணுவைச் சுற்றி நான்முக வடிவில் அமைந்து பிணைப்புக்களை உண்டாக்குகின்றன.



Sp³ பிணைப்பிற்கு கிடைக்கக் கூடியவை.

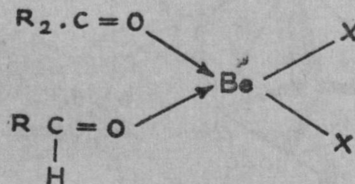
$\left\{[(CH_3)_2N]_2Be\right\}_3$ டை-மித் தைல மீனுடன் BeH_2 வினைபுரிந்து என்னும்/முப்படி மூலக் கூற்றை (trimer)த் தருகிறது. இது Be, N அணுக்கள் ஒன்று விட்டு ஒன்று அமைந்துள்ள ஆறு—உறுப்பு வளைய அமைப்பை (Six-membered ring)க் கொண்டதாக இருக்கலாம்.

பெரிலியம் ஹைட்ராக்ஸைடு, நீரிய ஈத்ததை லீன் டை அமீனில் கரைந்து கொடுக்கிணைப்புச் சேர்மத்தைக் கொடுக் கிறது.



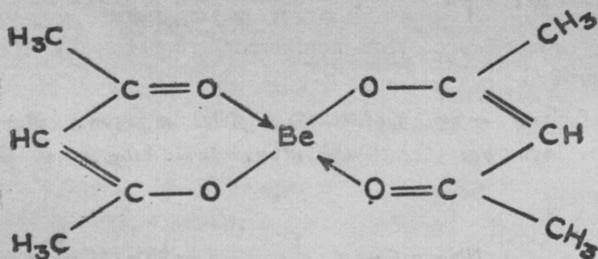
(2) ஆக்ஸிஜன் அணைவுச் சேர்மங்கள்: பெரிலியத்தின் கனிம உப்புக்களில் பெரும்பாலானவை (குளோரைடு, கார்பனேட் நைட்ரேட், சல்ஃபேட், பெர் குளோரேட், செலினேட் முதலியவை) நான்கு மூலக்கூறு நீரேறிய சேர்மங்களை teha hydrates) உண்டாக்குகின்றன. (எ-டு) $Be\,Cl_2.4H_2O$, $Be(ClO_4)_2.4H_2O$. இவை குறிப்பிடத்தக்க நிலைத் தன்மையுடையவை.

நீரற்ற $BeCl_2$ ஈதருடன் சேர்ந்து $BeCl_2 . 2C_2H_5—O—C_2H_5$. படிகங்களைத் தருகிறது. (உ. நி. 333°). ஆல்டிஹைடுகளும் கீட்டோன்களும் Be அணுவுடன் சேர்ந்து கீழ்க்காணும் வகையைச் சேர்ந்த சக பிணைப்பு சேர்மங்களைத் தரும்:



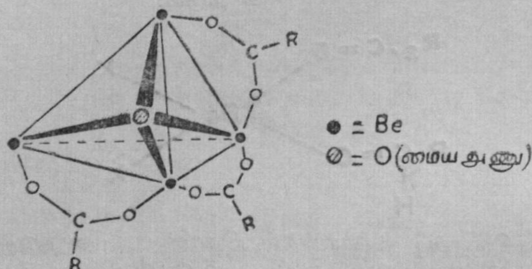
கொடுக்கிணைப்பு வளையங்கள் கொண்ட பல நடுநிலைச் சேர் மங்களை β-கீட்டோ ஈனுல்கள், β-கீட்டோ எஸ்ட்டர்கள்,

ஹைட்ராக்ஸி குயினேன்கள் (Hydroxy quinones) ஆகியவற்றி லிருந்து பெறலாம். பெரிலியம் அசெட்டைல் அசெட்டோன் என்னும் சேர்மம், அசெட்டைல் அசெட்டோன், நீர்த்த அசெட்டிக் அமிலத்தில் கரைந்துள்ள பெரிலியம் ஹைட்ராக் ஸைடுடன் வினைபுரிவதால் உண்டாகிறது. இதன் உருகுநிலை 108°, இது சிதைவுறுமல் 270°–ல் கொதிக்கும். இது கார்பன்-டை-சல்பைடு, பென்ஸீன் போன்ற கரிபக் கரைப்பான்களில் கரையும். இது கீழ்க்காணும் உள்ளமைப்பைக் கொண்டுள்ளது:



உடன் இசைவு நிகழ்வதால், C–O, Be–O பிணைப்புக்கள் சம மானவைகளாகின்றன.

மோனே—கார்பாக்ஸிலிக் அமிலங்கள் $Be(OH)_2$–உடன் சேர்ந்து $Be_4O\ .\ (OOCR)_6$ என்னும் வாய்பாடுடைய கார்பாக்ஸி லேட் அணைவுச் சேர்மங்களைத் தருகின்றன. இவை எளிதில் ஆவி யாகும் சேர்மங்களாகும், ஹைட்ரோ-கார்பன்கள் போன்ற மின் மூனைவற்ற கரைப்பான்களில் கரைகின்றன. இவை நீருடன் வினை புரிவதில்லை; ஆனல் நீர்த்த அமிலங்களால் நீராற் சிதைவு அடை கின்றன. கரைசலில் இச்சேர்மங்கள் அயனிகளாகப் பிரியாமலும் ஒருபடி மூலக்கூறுகளாகவும் (monomeric) உள்ளன. X-கதிர் ஆய்வுகளிலிருந்து இவற்றின் உள்ளமைப்பு கண்டறியப் பட்டுள்ளது (படம் 31).



படம் 31. கார்பாக்ஸிலேட் அணைவுச் சேர்மங்கள்

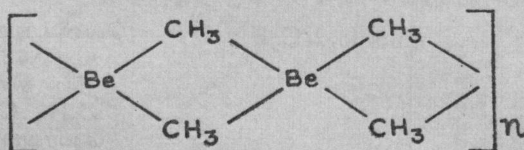
படத்தில் மூன்று கார்பாக்ஸைல் தொகுதிகள் மட்டுமே காட்டப் பட்டுள்ளன. மூலக் கூறின் நடுவிலுள்ள ஆக்ஸிஜன் அணு பெரிலியம் அணுக்களால் நான்முக வடிவில் சூழப் பட்டுள்ளது. அதுபோல ஒவ்வொரு பெரிலியம் அணுவையும் நான்கு ஆக்ஸிஜன் அணுக்கள் நான்முக வடிவில் அமைந்துள்ளன.

பெரிலியம் குளோரைடின் சில அணைவுச் சேர்மங்கள்.

ஈந்திணைக்கூறு	அணைவுச் சேர்மம்	பண்புகள்
1. ஆல்காஹால்கள் 2. ஃபினுல்கள்	உள்ளமைப்பு தெரியவில்லை	
3. ஈதர்	$BeCl_2, 2(C_2H_5)_2O$	வெண்படிகங்கள்; உ.நி. 330°. காற்றில் சிதைவுறும்; C_6H_6, Cs_2, Cc_4-ல் கரையும்.
4. ஆல்டிஹைடுகள்	$BeCl_2 . 2CH_3 CHO$	
5. கீட்டோன்கள்	$BeCl_2 . 2CH_3 . CO.CH_3$ $BeCl_2 . 2 CH_3 COCH_3, 4 C_6 H_6$	உ. நி. 40°; பென்ஸீனை எளிதில் இழக்கிறது.
6. அம்மோனியா	$BeCl_2 . 4 NH_3$	அறைவெப்ப நிலையில் நிலையானது.
	$BeCl_2 . 6 NH_3$	காற்றில்-50°–ல் சிதைவுறும்.
	$BeCl_2 . 12 NH_3$ $BeCl_2 . 2 NH_3 . 4CH_3 CO CH_3$	உலர்ந்த காற்றில் அசெட்டோனை இழக்கும், அம்மோனியாவை இழப்பதில்லை.
7. அமீன்கள்	$BeCl_2 . 4 CH_3 NH_2$	
8. ஈத்தைலீன் டை அமீன் $NH_2 CH_2\text{-}CH_2 NH_2$	$BeCl_2 . 2 C_2 N_2 H_8$ $BeCl_2 . 3 C_2 N_2 H_8$	நீரில் கரையாது.
9. ஃபினைல் ஹைட்ரஸீன் $NH_2NH C_6H_5$	$BeCl_2 . 3 NH_2 NH C_6 H_5$	
10. ஹைட்ரோ அயனிக் அமிலம் HCN	$BeCl_2 . 4 HCN$	

கரிம பெரிலியம் சேர்மங்கள் (Organberyllium Compounds)
பெரிலியம் ஹாலைடுகள் கிர்க்னுர்டு வினை பொருளுடன் அல்லது பெரிலியம் அல்க்கைல் (alkyls) அரைல் (Aryles)போன்ற வற்றுடன் வினைபுரிந்து கரிம பெரிலியம் சேர்மங்களைப் பெறலாம். இவை பெரும்பாலும் நீர்மங்கள் அல்லது குறைந்த உருகு நிலை யுடைய திண்மங்களாகும். இவை வினைத்திறன் மிக்கவை காற்றில் தாமாகவே தீப்பற்றிக்கொள்ளும் தன்மையுடையவை; நீரை வீரியத்துடன் சிதைக்கும் இயல்பு கொண்டவை.

டை–மீத்தைல் பெரிலியம், $(CH3)_2Be$ பல படி மூலக் கூறு களாக உள்ளது.



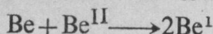
இது வாயு நிலைமையில் பெரும்பாலும் இருபடி மூலக் கூறுகளாக உள்ளது.

பெரிலியம் அல்க்கைல்கள், 2,2′—டை—பிரிடில் (2,2′—dipyridyl) உடன் நிறமுடைய அணைவுச் சேர்மங்களைத் தரு கின்றன. (எ-டு): dipy.Be $(C_2H_5)_2$ சிவப்பு நிறமுடைய சேர்ம மாகும். இச் சேர்மங்களும் அரோமேட்டிக் அமீன்களுடன் பெரிலியம், ஸிங்க், காட்மியம், அலுமினியம் காலியம் ஆகிய வற்றின் அல்க்கைல்கள் உண்டாக்கும் அணைவுச் சேர்மங்களும் நிறமுடையவைகளாக இருப்பதற்கு இவற்றிலுள்ள M—C பிணைப் பிலிருந்து அமீன்களிலுள்ள மிகத் தாழ்ந்த, நிரம்பாத ஆர்பிட்டல் களுக்கு, எலெக்ட்ரான் மாற்றம் (electron Transfer) நிகழ்வதே காரணமாக இருக்க வேண்டும் என நம்பப்படுகிறது. இவ்வாறாக Be—C பிணைப்புகள் அணைவுச் சேர்மங்கள் கிளர்வுற்ற நிலை (excited State) அடைய வழங்கிகளாகச் செயல்படுகின்றன எனலாம்.

5-24. ஒற்றை நேர்மின் பெரிலியம் (Uni positive Beryllium):

முதல் அயனியாக்கும் மின்னழுத்தத்திற்கும், இரண்டாவது அயனியாக்கும் மின்னழுத்தத்திற்கும் இடையேயுள்ள மிகுந்த வேறுபாடு ஒரு நேர்மின் பெரிலியத்தைப் பெறுவதற்கான சாத்தியக் கூறைக் காட்டுவதாகக் கொள்ளலாம். பெரிலியம் நேர்மின் முனைகள் கரைவதானது ஒற்றை நேர்மின் பெரிலியம், Be^+, இடைநிலைப் பொருளாக உண்டாவதற்கானச் சான்றுக்க

கருதப்படுகிறது. என்ருலும் இதனை முடிவானதாகக் கொள்ள முடியாது. இதே போல குளிர்ந்த உருக்கிய குளோரைடு மீண்டும் உருகும்போது ஒற்றை நேர்மின் பெரிலியம் உண்டா வதற்கான சான்று இருப்பதாகக் கருதப்படுகிறது.


$Be + Be^{II} \longrightarrow 2Be^{1}$

எனினும் ஓரிணை பெரிலியத்தையுடைய சேர்மம் எதுவும் இதுவரையில் தனியே தயாரிக்கப்படவில்லை.

5-25. பகுப்பாய்வு

(1) தனிமத்தைக் கண்டறியும் பண்பறி பகுப்பாய்வு.

(i) க்யுன் அலிஸரின் சோதனை: க்யுன் அலிஸரின் (Quin alizarin 1 : 2 : 5 : 8 tetra hydroxy anthroquinone) கரைசல் பெரிலியம் உப்புக் கரைசலுடன் கார நிலையில் நீல நிறத்தைக் கொடுக்கும்.

(ii) வீரிய (glacial) அசெட்டிக் அமிலத்துடன் பெரிலியம் உப்புக்கரைசலைச் சேர்த்து, பின்பு ஒரு துளி நீரைச் சேர்த்து கரைசலை ஆவியாக்கினுல் வெண்ணிற வீழ்படிவு கிடைக்கும். இவ் வீழ்படிவு குளோரோஃபார்ம் கரைசலில் கரையும்.

(iii) பெரிலிய உப்புக் கரைசலுடன் ஆல்கஹால் கலந்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலை சேர்த்தால் பட்டு போன்ற பளபளப்புடைய வெண்ணிறத் திண்மம் கிடைக்கிறது.

(2) எடையறி பகுப்பாய்வு.

(i) அம்மோனியம் குளோரைடு அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கலவையினுல் பெரிலியமானது பெரிலியம் ஹைட்ராக்ஸைடு வீழ்படிவாக மாற்றப்பட்டு, பின்னர் வெப்பத்தின் விளைவால் பெரிலியம் ஆக்ஸைடாக (BeO) மாற்றப்பட்டு எடை கண்டுபிடிக்கப்படுகிறது.

(ii) பெரிலியம், டை-அம்மோனியம் ஹைட்ரஜன் பாஸ்ஃபேட் [$(NH_4)_2 H.PO_4$] கரைசலினுல் பெரிலியம் அம்மோனியம் பாஸ்ஃபேட்டாக மாற்றப்பட்டு, பின்னர் வெப்பத்தின் விளைவால் பெரிலியம் பைரோ-பாஸ்ஃபேட்டாக ($Be_2P_2O_7$) மாற்றப்பட்டு எடை காணப்படுகிறது.

5 (b) ரேடியம்
(Radium)

அணு எண்	**88**		[226]	அணு எடை எண்
அடர்த்தி கி./மி.லி.	5·0		**2**	ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை
உருகுநிலை, –°C	960	**Ra**	0.9	எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
		ரேடியம்		
கொதி நிலை, –°C	1140		5·27	அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	[Rn] $7s^2$			

5–26. வரலாறு

ஹென்றி பெக்குரெல் (Henry Becqueral) என்ற பிரெஞ்சு விஞ்ஞானி 1896-ம் ஆண்டில் X–கதிர்களுக்கும் கிளர் ஒளி வீசலுக்கும் (fluorescence) உள்ள தொடர்பு பற்றி ஆய்வுகள் நடத்தி வந்தபோது தற்செயலாகக் **'கதிரியக்கம்'** (Radio activity) என்னும் இயற்பாட்டைக் கண்டுபிடித்தார். கருப்புத் தாளில் மூடப்பட்டிருந்த நிழற்பட தகட்டின் மீது வைக்கப்பட்ட பொட்டாசியம் யுரேனைல் சல்ஃபேட் என்னும் யுரேனியம் உப்பு அத்தகட்டினை பாதித்தது. இதே போன்று நிழற்படத் தகட்டைப் பாதிக்கும் வண்ணம் ஊடுருவும் ஆற்றலுடைய கதிர்களை எல்லா யுரேனிய உப்புக்களும் வெளியிடுவது கண்டறியப்பட்டது. சூழ்ந்துள்ள காற்றினை இக்கதிர்கள் அயனியாக்கி அதனைக் கடத்தியாக்குகின்றன.

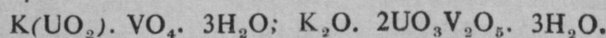
க்யூரி அம்மையாரும் அவரது கணவரும் பிட்சு பிளெண்டு (pitch blende) தாதுவிலிருந்து யுரேனியம் முழுவதையும் நீக்கிய பின் பெறப்பட்ட கசடில் (residue) மிக்க கதிரியக்கமுள்ள பொருள் இருப்பதாகக் கண்டனர். எனவே இத்தாதுவில் யுரேனியத்துடன் மற்றுமொரு கதிரியக்கத் தனிமம் இருக்க வேண்டுமெனக் கருதப் பட்டது. *1898*-ம் ஆண்டில் க்யூரி தம்பதிகள் யுரேனியத்தை விட பலமடங்கு திறன்மிக்க தனிமமான ரேடியத்தை அரும்பாடு பட்டுக் கண்டுபிடித்தனர். *1*-டன் எடை பிட்ச் பிளெண்டு தாது விலிருந்து *0.37* கிராம் எடையுள்ள ரேடியத்தைப் பிரித்தெடுத்த னர்! ரேடியம் குளோரைடு இருளில் ஒளிரும் அதிசயப் பண்புடைய தாக இருந்ததால் இத்தனிமம் "கதிர் உண்டாக்குவது" ("the giver of rays") எனப் பொருள்படும்படி ரேடியம் எனப் பெயரிடப் பட்டது.

5-27. தோற்றம்

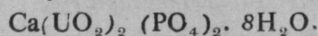
யுரேனியம் கிடைக்கும் எல்லாத் தாதுக்களிலும் ரேடியம் காணப்படுகிறது. ரேடியம் பூமியின் மோலோட்டிலும், பாறை கள், கடல் நீர் ஆகியவற்றிலும் பரவலாக உள்ளது. ரேடியத்தின் சில தாதுக்களாவன:

(1) பிட்சு பிளெண்டு (pitch blende) U_3O_8 ... யுரனோ யுரேனிக் ஆக்ஸைடு.

(2) கார்னோடைட், (carnotite) நீரேறிய பொட்டாசியம் யுரேனைல் வேனடேட்.


$K(UO_2). VO_4. 3H_2O; K_2O. 2UO_3V_2O_5. 3H_2O.$

(3) யுரேனியம் மைக்கா (அ) ஆட்டுனைட் (autunite):


$Ca(UO_2)_2 (PO_4)_2. 8H_2O.$

(4) சால்கோலைட் (Chalcolite): $Cu(UO_2)_2.(PO_4)_2 . 8H_2O$

ரேடியத்தை மிக அதிகமாகக் கொண்டுள்ள தாதுவில் கூட அதன் எடை கிராமிற்கு 2×10^{-7} கிராமிற்கு மேல் இருப்பதில்லை

5-28. பிரித்தெடுத்தல்

பொதுவாக ரேடியத்தின் பிரித்தெடுத்தல் முறையில் பல படி நிலைகள் உள்ளன. அவையாவன: (i) ஊறவைத்துக் கரைத்தல் (leaching); (ii) தேவையற்ற தனிமங்களைப் பிரித்தல்;

(iii) ரேடியம், பேரியம் சல்ஃபேட்டுகளை ஒருங்கிணைய வீழ்படிவாக்கல்; (iv) இந்த சல்ஃபேட்டுகளை குளோரைடுகள் அல்லது புரோமைடுகள் போன்ற கரையும் உப்புக்களாக மாற்றுவது; (v) பேரியம், ரேடியம் குளோரைடுகளை அடுத்தடுத்துப் படிகமாக்குதல் மூலம் பிரித்தல்.

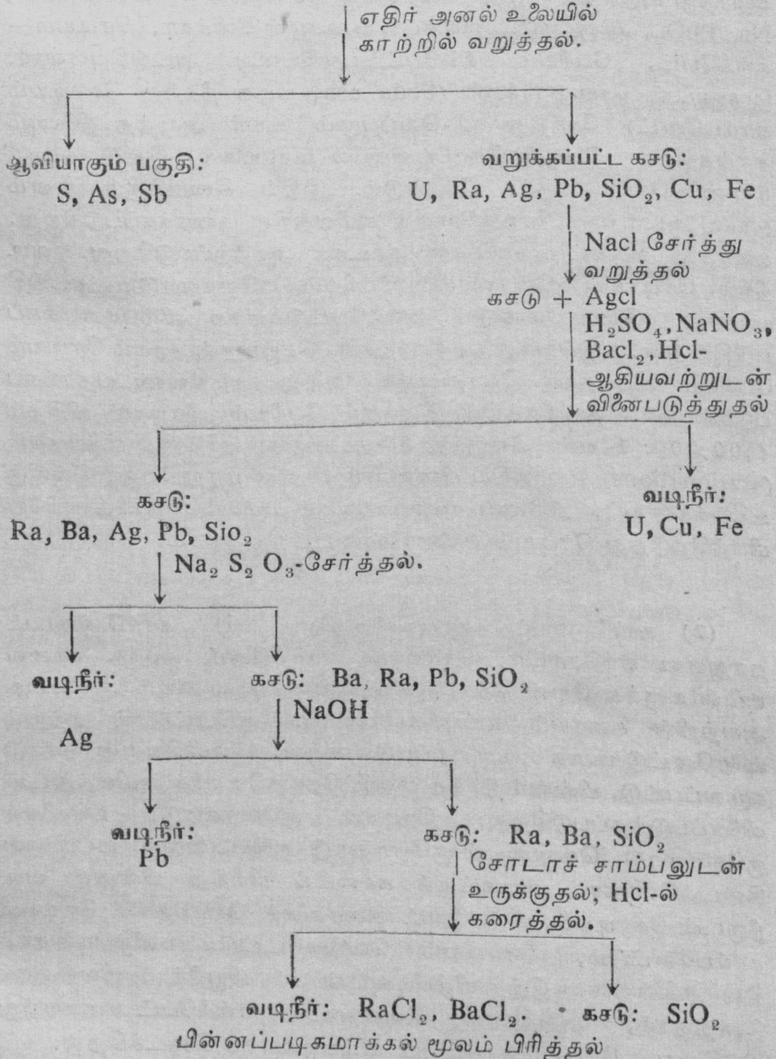
தாதுவை ஊறவைத்து மாசுகளை நீக்குதல் (leaching of the ore): கார்னோடைட் தாதுவைக் கையாளும்போது இம்முறை பயனுடையதாகும்.

(i) ஊறவைத்து மாசு நீக்குவதற்கு சூடான அடர் H_2SO_4-ஐச் சேர்க்கும்போது அது தாதுவிலுள்ள ரேடியத்தையும் வெனேடியத்தையும் கரைக்கிறது. சிறிதளவு பேரியம் உப்பும் சேர்க்கப்படுகிறது. சூடான அடர் H_2SO_4-ல் ரேடியம், பேரியம் சல்ஃபேட்டுகள் கரையும்; ஆனால் நீரைச் சேர்த்தால் இவ்விரண்டும் வீழ்படிவாகின்றன.

(ii) தாதுவில் சல்ஃபேட் ஏதும் இல்லாமலிருந்தால் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைப் பயன்படுத்தி ஊறவைத்தல் மூலம் மாசுகளை நீக்கலாம்.

(1) பிட்சு பிளெண்டு தாதுவிலிருந்து பொடி செய்யப்பட்ட தாது நன்குகக் காற்றுப்படும்படி வறுக்கப் படுகிறது. இதனால் தாதுவிலுள்ள சல்ஃபைடு, கார்பனேட் ஆகியவை சிதைவுறுகின்றன; ஆர்சனிக், ஆண்டிமனி ஆகியவை ஆவியாக்கப்பட்டு அகற்றப்படுகின்றன. வறுக்கப்பட்ட தாதுவுடன் சோடியம் குளோரைடு (5–10%) சேர்த்து மீண்டும் வறுத்தால் தாதுவிலுள்ள சில்வர், சில்வர் குளோரைடாக மாற்றப்படுகிறது. இப்பொழுது கசடுடன் சல்ஃபியூரிக் அமிலமும் (1:1) அத்துடன் யுரேனியத்தை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்ய சிறிது சோடியம் நைட்ரேட்டும் சேர்க்கப்படுகின்றன. இக் கலவையுடன் சிறிது பேரியம் குளோரைடு சேர்ப்பதால் பேரியம் சல்ஃபேட்டுடன் ரேடியம் சல்ஃபேட்டையும் கீழ்க் கொணர முடியும்; சிறிதளவு ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் சில்வர் குளோரைடு வீழ்படிவும் உண்டாகிறது. இக் கலவையை வடிகட்டிய பின்னர் யுரேனியம் சல்ஃபேட், காப்பர், அயர்ன், மாங்கனீஸ் மற்றும் கால்சியத்தின் பெரும் பகுதி வடி நீருடன் பிரிந்து விடுகின்றன. [வடிநீரிலிருந்து யுரேனியம் பிரித்தெடுக்கப்படுகின்றது: இது யுரேனியம் பிரித்தெடுத்தலில் விரிவாக தரப்பட்டுள்ளது.]

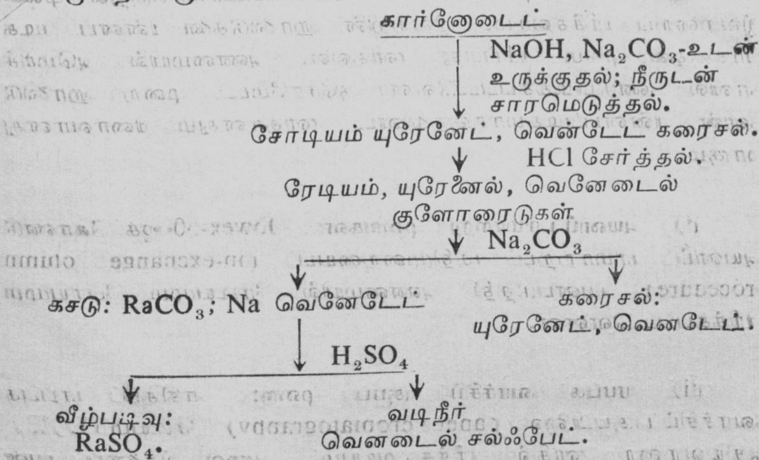
செயல்முறைச் சுருக்கம்:



மேற்கண்டவாறு அமிலத்தில் கரைத்த பின்னர் கிடைக்கும் எச்சத்தில் ரேடியம், பேரியம், சில்வர், லெட், சிலிக்கா முதலியவை அடங்கியுள்ளன. முதலில் இதனுடன் ஹைப்போ ($Na_2S_2O_3$) சேர்த்து சில்வர்-குளோரைடைக் கரைப்பதன் மூலம் சில்வர் அகற்றப்படுகிறது. எஞ்சிய கசடுடன் சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலைச் சேர்த்து கொதிக்க வைத்தால் லெட் கரைந்து விடுகிறது; இது கரைசலில் சோடியம் பிளம்பேட்டாக, Na_2PbO_2, இருக்கும். வடிகட்டிய கசடில் சிலிக்கா, ரேடியம்—சல்ஃபேட், பேரியம் சல்ஃபேட் ஆகியவை அடங்கியுள்ளன. இதனுடன் சோடா-சாம்பல் (Soda ash, படிக நீரற்ற சோடியம் கார்பனேட்) சேர்த்து கடு-வெப்பமும் உயர் அழுத்த நிலையும் தாங்கவல்ல பெருங் கொப்பரையில் (autoclave) இட்டு சுமார் 6-மணி நேரம் உருக்க வேண்டும். இதில் கிடைக்கும் பாளம் (cake) அடர் ஹைட்ரோ-குளோரிக் அமிலத்தில் கரைக்கப்படுகிறது. கரைசலை வடிகட்டி சிலிக்கா கசடாக அகற்றப்படுகிறது. வடிநீரில் ரேடியம் குளோரைடும் பேரியம் குளோரைடும் அடங்கியுள்ளன. இவை மீண்டும் சல்ஃபேட்டுகளாக வீழ்படிவாக்கப்படுகின்றன. இவ்வாறு பலமுறைகள் செய்வதன் மூலம் ரேடியம் பேரியம் உப்புக்கள் போதுமான அளவு அடர்வுடையதாக்கப்படுகின்றன. துவக்கத்தில் இருக்கும் பேரியம்: ரேடியம் விகிதம் 4,00,000: 1 என்பதிலிருந்து 23-தடவைகள் பின்னப் பிரிகைகள் (frationations) நிகழ்த்திய பின்னர் 9:1 என மாறுகிறது. இவ்விரு உப்புக்களையும், பின்னப் படிகமாக்குதல் மூலம் தனித்தனியே பிரித்தெடுத்து ரேடியம் குளோரைடைப் பெறலாம்.

(2) கார்னேடைட் தாதுவிலிருந்து: (i) கார்னேடைட் தாதுவை எரிசோடா, சோடியம் கார்பனேட் கலந்த கலவையுடன் உருக்க வேண்டும். வெனேடியம், யுரேனியம் ஆகியவை அவற்றின் கரையும் உப்புக்களான வெனேடேட்டுகள் மற்றும் யுரேனேட்டுகளாக மாற்றப்படுகின்றன. எஞ்சியுள்ள கசடு கழுவப்பட்டு, பின்னர் நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தப்படுகிறது; ரேடியம் குளோரைடு, யுரேனைல் குளோரைடு, வெனடைல் குளோரைடு ஆகிய கரையும் உப்புக்கள் கிடைக்கின்றன. வடிகட்டிக் கசடைப் பிரித்த பின்னர் வடிநீருடன் சோடியம் கார்பனேட் கரைசலைச் சேர்த்தால் ரேடியம் கார்பனேட்டும், சோடியம் வெனேடேட்டும் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கின்றன. இந்த வீழ்படிவுடன் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால், அதிலுள்ள வென்டைல் சல்ஃபேட் கரைந்து விடுகிறது. ரேடியம் சல்ஃபேட் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது.

செயல்முறைச் சுருக்கம் :



(ii) கார்னேடைட் தாதுவுடன் சூடான 38% நைட்ரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் அதிலுள்ள யுரேனியமும் ரேடியமும் பெரும்பகுதி கரைந்து விடுகின்றன. இக்கரைசலை எரிசோடா சேர்த்து நடுநிலையாக்கிய பின்னர் ரேடியத்தை பேரியத்துடனும் சேர்த்து சல்ஃபேட்டுகளாக வீழ்படியச் செய்யலாம். இச் சல்பேஃ பேட்டுகளின் கலவையைக் கார்பனுடன் சேர்த்து 800°-ல் கிராஃபைட் மூசையிலிட்டு ஒடுக்கினுல் சல்ஃபைடுகள் கிடைக்கின்றன. இவற்றுடன் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தை வினைபுரியச் செய்தால் இவை கரையும் குளோரைடுகளாக மாற்றப் படுகின்றன. குளோரைடுகளின் கலவையை முன்பு கூறியது போல பின்னப்படிகமாக்கல் முறையைக் கையாண்டு ரேடியத்தின் விகிதத்தை அதிகரிக்கச் செய்தல் வேண்டும். பின்னர் அவற்றைத் தனித்தனியே பிரித்தெடுக்கலாம்.

ரேடியம், பேரியம் குளோரைடுகளுக்குப் பதிலாக அவற்றின் புரோமைடுகளைப் பயன்படுத்துவதால் இப்பிரித்தல் முறையின் திறனை அதிகரிக்கலாம் எனத் தெரிய வந்தது. குளோரைடுகளின் கலவையை முதலில் கார்பனேட்டுகளின் கலவையாக மாற்றி பின்னர் ஹைட்ரோ-புரோமிக் அமிலத்தில் கரைத்தால் புரோமைடுகளின் கலவை கிடைக்கும்.

(3) பேரியத்தையும் ரேடியத்தையும் பிரித்தல்

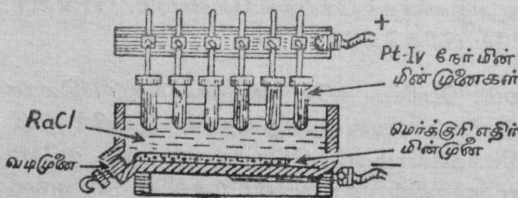
(i) பின்னப் படிகமாக்குதல்: ரேடியத்தையும் பேரியத்தையும் அவை ஒத்த வேதியியல் பண்புகளை உடையவை யாதலாலும் இரண்டின் உப்புக்கள் ஒத்த வடிவுடைமை கொண்டிருப்பதாலும்

பிரிப்பது கடினமாகும். எனவே பின்னப்படிகமாக்குதல் மூலம் இவற்றைப் பிரிக்கலாம். இவற்றின் ஹாலைடுகளை பின்னப் படிக மாக்குதல் மூலம் பிரிப்பது எளிதல்ல. அண்மையில் அமெரிக் காவில் கண்டுபிடிக்கப்பட்டுள்ள குரோமேட் முறை ஹாலைடு களின் பின்னப்படிகமாக்குதலைவிட எளிதானதும் விரைவானது மாகும்.

(ii) அயனிப் பரிமாற்று முறைகள்: Dowex-50-ஐக் கொண்டு அயனிப் பரிமாற்றப் பத்திமுறையைப் (ion-exchange column procedure) பயன்படுத்தி அண்மையில் ரேடியமும் பேரியமும் பிரிக்கப்பட்டுள்ளன.

(iii) பரப்புக் கவர்ச்சிப் பகுப்பு முறை: காகிதப் பரப்புக் கவர்ச்சிப் பகுப்பினால் (paper chromatography) ரேடியம் **D, E, F** ஆகியவற்றை எளிதில் பிரிக்க முடியும். ஆனால் இதனைப் பயன் படுத்தி நடைமுறையில் பிரிப்பது கிடையாது.

(4) ரேடியம் உலோகத்தைப் பிரித்தல்: உருக்கப்பட்ட ரேடியம் குளோரைடு மின்னாற் பகுக்கப்படுகிறது. இம்முறையில் மெர்க்குரி எதிர்மின் முனையாகவும் பிளாட்டினம்-இரிடியத்தா லான கழிகள் நேர்மின்முனைகளாகவும் பயன்படுகின்றன. விடுவிக்கப்படும் ரேடியம் மெர்க்குரியுடன் சேர்ந்து ரேடியம்-ரசக் கலவையைத் தருகிறது. இதனை வெற்றிடத்திலோ, குறைந்த அழுத்தத்திலுள்ள ஹைட்ரஜன் சூழலிலோ 700°-ல் காய்ச்சி வடித்தால் மெர்க்குரி நீங்கி தூய ரேடியம் கிடைக்கிறது.

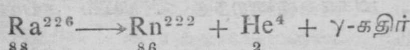


படம் 32. ரேடியத்தைப் பிரித்தல்

சாதாரணமாக ரேடியம் புரோமைடு அல்லது ரேடியம் சல் ஃபேட் உப்புக்களை தடித்த லெட்கவசம் உள்ள கலன்களில் வைத் துப் பாதுகாக்க வேண்டும். ஏனெனில் இவற்றிலிருந்து வெளி வரும் வீசுகதிர்கள் உடலுக்கு ஊறு செய்யும் தன்மையன.

5-29. பண்புகள்

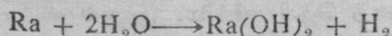
ரேடியம் தூயநிலையில் ஓரிரு முறைகளே தயாரிக்கப் பட்டுள்ளது; எனவே இதன் பண்புகளை நிச்சயமாகக் குறிப்பிட இயலாது. இது ஒரு வெண்ணிற உலோகமாகும். இதன் உருகு நிலை 960°. இதன் அணு எடை 226. இது வீரிய கதிரியக்கமுள்ள தனிமமாகும். இதன் அரைச் சிதைவு காலம் 1590-ஆண்டு களாகும். இது ஆல்ஃபா-,பீட்டா-, காமா-கதிர்களை வெளி யிடுகிறது. இயற்கையில் கிடைக்கும் ரேடியம் 226-ஐசோடோப் ஓர் ஆல்ஃபா-துகளை இழந்து ரேடான் (Radon) என்னும் கதிரியக்கத் தன்மையுள்ள மந்தவாயுவாக சிதைகிறது:



$$_{88}Ra^{226} \longrightarrow {}_{86}Rn^{222} + {}_{2}He^{4} + \gamma\text{-கதிர்}$$

ரேடியத்திலிருந்து வெளிவரும் வீசுகதிர்கள் நிழற்படத் தகட்டைத் தாக்க வல்லவை; ஸிங்க் சல்ஃபைடு அல்லது வைரத்தின் மீது பட்டு ஒளி மினுக்கத்தைத் தோற்றுவிக்கின்றன, ரேடியத்தை ஒரு தாளின் மீது வைத்தால் தாள் கருகிவிடும். ரேடியம் தசை மீது புண்களை உண்டாக்கும் ஆற்றலுடையது, புரோட்டீன்களைத் திரிதலுக்கு (coagulation) ஆளாக்கும்.

வேதிப் பண்புகளில் இது பேரியத்தை ஒத்துள்ளது. காற்றுப்பட வைக்கப்பட்டால் இது நைட்ரஜன், ஆக்ஸிஜன் ஆகியவற்றினல் தாக்கப்படுகிறது; ரேடியம் நைட்ரைடு, Ra_3N_2, மெல்லிய படலமாக உலோகத்தின் மீது படிவதால் அது கருப்பாக மாறிவிடும். கார மண் உலோகங்களைப் போல் நீருடன் வினைப்பட்டு ஹைட்ரஜனை வெளியிடுகிறது. இவ் வினையின் வெப்பம் (heat of reaction) கிராம்—அணுவிற்கு 90 கலோரிகள் எனத் தெரிகிறது.



$$Ra + 2H_2O \longrightarrow Ra(OH)_2 + H_2$$

ரேடியத்தின் உப்புக்கள் அவற்றிற்கு ஒத்திசைவான பேரியம் உப்புக்களுடன் ஒத்த வடிவுடைமை கொண்டுள்ளன. ரேடியம் உப்புக்கள் தூயநிலையில் நிறமற்றவை; ஆனல் நீலங்கலந்த ஒளி மினுக்கம் உடையவை; படிப்படியாக பழுப்பு நிறத்தை அடைகின்றன.

5-30. பயன்கள்

ரேடியம் அதன் இரு பண்புகளால்—(i) நோய் நீக்கும் இயல்பு (therapeutic); (ii) ஒளி மினுக்கம் உண்டாக்குதல்—பயன் மிக்கதாக விளங்குகிறது. ரேடியமும் அதிலிருந்து பெறப்படும்

ரேடானும் கதிரியக்க முள்ளவை. இவைகளிலிருந்து வெளிவரும் கதிர்களைப் புற்று நோயை (cancer)க் குணமாக்கப் பயன்படுத்து கிறார்கள். தசைகளுக்கு எவ்வித தீங்குமின்றி புற்று நோயின் கொடுமையான வளர்ச்சியைக் கட்டுப்படுத்த ரேடியம் உதவு கிறது. ரேடியத்திலிருந்து வெளிவரும் வீரிய மிக்க காமாக் கதிர்கள் தோல் வியாதிகளைக் குணமாக்க உதவுகின்றன; அளவிற்கு மேல் இவ்வீசு கதிர்களுக்கு ஆளாக்கினால் இரத்தத்தில் சில தீய விளைவுகள் உண்டாகும். ரேடியம் உப்புக்கள், விலையுயர்ந்தவை. தற்காலத்தில் கதிரியக்கமுள்ள கோபால்ட்டை (^{60}CO) புற்றுநோய் சிகிச்சைக்கு பயன்படுத்துகிறார்கள். அணு உலைகளில் கதிரியக்க கோபால்ட்டை மிகக் குறைந்த விலையில் தயாரிக்க முடிகிறது.

ஒளிதரு பூச்சுகள் (Luminous paints) செய்ய ரேடியம் உப்புக்கள் பயன்படுகின்றன. இப்பூச்சுகளில் ஒளிமினுக்கம் ரேடியம் உப்புக்கள் (குறிப்பாக, ஹாலைடுகள்) கொண்ட ஸிங்க் சல்ஃபைடுடன் கலந்துள்ள இவை கடிகாரம், கைக்கடிகாரம்' வான ஊர்திக் கருவிகள் ஆகியவற்றில் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. இத்தகைய பெயிண்ட் பூசப்பட்ட பாகங்கள் இருளிலும் நன்கு தெரியும்.

5-31. சேர்மங்கள்

ரேடியத்தின் சேர்மங்கள் பண்புகளில் பேரியத்தின் சேர்மங் களைப் பெரிதும் ஒத்திருக்கின்றன. ஆனால் ரேடியம் உப்புக்கள் நீரில் குறைந்த கரை திறனுள்ளவை. இச் சேர்மங்கள் புன்சன் சுடருக்கு கருஞ்சிவப்பு (carmine) நிறத்தைக் கொடுக்கின்றன.

(1) ரேடியம் ஹைட்ரைடு, RaH_2: இச்சேர்மம் தனித்துப் பிரித்தெடுக்கப்பட்டதா எனத் தெரியவில்லை. ஆனால் ஸ்ட்ரான் ஷியம், பேரியம் ஹைட்ரைடுகளுடனான ஒப்புடைமையை (analogy)க் கொண்டு இதன் உருவாதல் வெப்பம் (heat of formation) 35.4-கலோரிகள் எனவும், இதன் பிரிகையுறு வெப்பநிலை 900^0 எனவும் முடிவு செய்யப்பட்டுள்ளது. (de Forcrand, 1911).

(2) ரேடியம் குளோரைடு, $RaCl_2 . 2H_2O$: ரேடியம் கார் பனேட்டை ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்து கரைசலிலிருந்து படிகமாக்கல் மூலம் இதனைப் பெறலாம். இப்படிகங்கள் $RaCl_2 . 2H_2O$ பேரியம் குளோரைடு படிகங் களுடன், $BaCl_2 . 2H_2O$, ஒத்த வடிவுடையவை. இதனை

100°-க்கு நீண்ட நேரம் சூடேற்றினுல் படிகநீரை இழந்து நீரற்ற $RaCl_2$-ஐத் தருகிறது. இது பேரியம் குளோரைடை விடக் குறைந்த கரைதிறனுடையது. கரைசலுடன் ஆல்கஹால் அல்லது அடர் ஹைட்ரோ-குளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் இது வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இவ்வுப்பு பாரா-காந்த இயல்புடையது. (Para magnetic).

(3) ரேடியம் புரோமைடு, $RaBr_2 \ 2H_2O$: ரேடியம் கார்பனேட்டை ஹைட்ரோ-புரோமிக் அமிலத்தில் கரைத்து இப்படிகங்களைத் தயாரிக்கலாம். இதனைக் காற்றுப்பட வைத்தால் புரோமினை இழக்கிறது; ஈரத்தை உறிஞ்சி ஹைட்ராக்ஸைடாக மாறுவதால் காரத்தன்மையைப் பெறுகிறது; காற்றிலுள்ள கார்பன்-டையாக்ஸைடை உறிஞ்சுவதால் கடைசியில் கார்பனேட்டாக மாறுகிறது. இது பேரியம் புரோமைடைவிடக் குறைந்த ஆவியாகும் தன்மை உடையது. இது பேரியம் புரோமைடுடன் ஒத்த வடிவுடையது; $2BaBr_2 \cdot RaBr_2 \cdot 6HO_2$ என்னும் இரட்டை உப்பைத் தருகிறது.

(4) ரேடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு, $Ra(OH)_2$: ரேடியம் ஆக்ஸைடு தனியே பிரித்தெடுக்கப்படவில்லை. ரேடியம் நீரில் கரைந்து ரேடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு உண்டாகிறது.

(5) ரேடியம் சல்ஃபேட், $RaSO_4$: சல்ஃபியூரிக் அமிலம் அல்லது கரையுமொரு சல்ஃபேட் கரைசலை ஒரு ரேடியம் உப்புக் கரைசலுடன் சேர்த்தால் ரேடியம் சல்ஃபேட் வீழ்படிவாகக் கிடைகிறது. இதன் கரைதிறன் பேரியம் சல்ஃபேட்டின் கரைதிறனைவிடச் சுமார் 100 பங்கு குறைவாகும்; (25°-ல் 1.மீ. லிட்டரில் கரைவது 2.1×10^{-8} கிராம் ஆகும்.)

ஒரு ரேடியம் உப்பைக் கொண்டுள்ள கரைசலிலிருந்து பேரியம் சல்ஃபேட்டை வீழ்படிவாக்கும்போது ரேடியமும் வீழ்படிகிறது. பேரியம் சல்ஃபேட் ரேடியத்தை உறிஞ்சி விடுகிறது.

(6) ரேடியம் கார்பனேட், $RaCO_3$: ஒரு ரேடியம் உப்புச் கரைசலுடன் அம்மோனியம் கார்பனேட்டைச் சேர்த்து இதனை வீழ்படிவாகப் பெறலாம்; அல்லது ரேடியம் சல்ஃபேட்டைச் சோடியம் கார்பனேட்டுடன் உருக்கியும் இதனைத் தயாரிக்கலாம்.

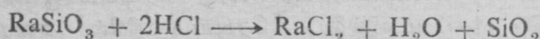
$RaSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow RaCO_3 + Na_2SO_4$ இது நீரில் கரையாது.

(7) ரேடியம் நைட்ரேட், $Ra(NO_3)_2$: ரேடியம் கார்பனேட்டை நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, கரைசலிலிருந்து படிகமாக்கல் மூலம் இதனை தயாரிக்கலாம். இது பண்புகளில் பேரியம் நைட்ரேட்டை மிகவும் ஒத்திருக்கிறது.

(8) ரேடியம் நைட்ரைடு Ra_3N_2: ரேடியம் நைட்ரஜனை உறிஞ்சுவதன் மூலம் இது உண்டாகிறது. இது கருப்புநிறமுடையச் சேர்மமாகும்.

(9) ரேடியம் அசைடு $Ra(N_3)_2$: எப்ளர் (Ebler 1910) என்பவர் இதனை நிலையானச் சேர்மம் எனக் குறிப்பிட்டுள்ளார். என்றாலும் இதன் உளதாம் தன்மை (வாழ்வு, existence) ஐயத்திற்குரியதாகும்.

(10) ரேடியம் சிலிக்கேட் $RaSiO_3$: இது ஒரு ரேடியம் உப்பும் பசை போன்ற சிலிக்காவும் கூடி உறிஞ்சுதல் மூலம் உண்டான சேர்மம் எனலாம். உறிஞ்சப்பட்ட ரேடியம் உப்பு ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தால் விடுவிக்கப்படுகிறது:



$$RaSiO_3 + 2HCl \longrightarrow RaCl_2 + H_2O + SiO_2$$

மற்ற சேர்மங்கள் : ரேடியம் பிளாட்டினோ சயனைடு, $Ra_2Pt(CN)_6$, பச்சை நிறமுடைய சேர்மமாகும். ரேடியம் உப்புக்கள் பேரியம் உப்புக்களைப் பெரிதும் ஒத்துள்ளன. ரேடியம் ஆக்ஸலேட், டார்ட்டரேட், பாஸ்ஃபேட், ஃபெர்ரோ சயனைடு, ஃபுளூவோ சிலிக்கேட், பாஸ்ஃபோ மாலிப்டேட் ஆகியவை ஒத்த பேரியம் உப்புக்களின் பண்புகளைப் பெற்றுள்ளன.

5-32. பகுப்பாய்வு

(1) தனிமத்தைக் கண்டறிதல்: ஸ்பின்தாரிஸ்கோப் (Spinthariscope) என்னும் கருவியைக் கொண்டு மிகக் குறைந்த அளவிலுள்ள ரேடியத்தையும் கண்டறியலாம். ஓர் ஊசியின் முனையில் சிறிதளவு ரேடியம் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. இந்த ஊசி, உறிஞ்சு ஒளி வீசும் திரை ஆகியவற்றின் முன் ஓர் உருப்பெருக்காடி (magnifying glass) அமைக்கப்பட்டுள்ளது. திரையில் விழும் ஒவ்வொரு துகளும் α-துகளும் அதில் மின்வெட்டொளியை (flash) உண்டாக்கும். இக்கதிர்வீசல் ஒளிவீசும் புள்ளியாகத் தோன்றும். இவை ஊசியின் முனைக்கருகில் தோன்றி மறைந்து கொண்டும் இருக்கும்.

(2) **மதிப்பிடுதல் (Evoluation):** கனிமங்களிலுள்ள ரேடியத்தின் அளவை மதிப்பிடுவதற்காக அக்கனிமத்தைச் சிதைவுறச் செய்து கரைசலில் கொணர வேண்டும். கதிரியக்கமுள்ள வாயுவைத் தனியே பிரித்து, காற்றில் அதன் வினையை எலெக்ட்ரோஸ்கோப் (electroscope) என்னும் கருவிகொண்டு அளந்து அதன் அளவு மதிப்பிடப்படுகிறது.

6. III-A-துணைத் தொகுதித் தனிமங்கள்

6-1. தனிம வரிசை அட்டவணையின் III-A துணைத்தொகுதியிலுள்ள தனிமங்களில் அலுமினியம், போரான் ஆகிய இரண்டும் இயற்கையில் பரவலாகக் காணப்படுகின்றன. காலியம், இண்டியம், தாலியம் ஆகியவை அரிதாகக் கிடைக்கும் தனிமங்களாகும். இவைகள் $ns^2.np^1$ எலெக்ட்ரான் அமைப்பைக் கொண்டுள்ளன. இவற்றில் பொதுவாகக் காணப்படும் அயனி M^{3+} ஆகும். இவற்றின் அணு, அயனி ஆரங்கள் அணு எண் அதிகரிப்பிற்கேற்ப ஓரளவு உயர்ந்து கொண்டே செல்கின்றன.

III-A தனிமங்களின் அணு, அயனி ஆரங்கள்

	Ga	In	Tl
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	$4s^2.4p^1$	$5s^2.5p^1$	$6s^2.6p^1$
அணு ஆரம், (A°)	*1·25*	*1·50*	*1·55*
அயனி ஆரம், M^{3+} (A°)	*0·62*	*0·81*	*0·95*

Al, Ga, In, Tl ஆகியவை போரானைவிட அளவில் பெரியனவாகும் [**B,Al** ஆகியவற்றின் அணு ஆரங்கள் முறையே 0.88, 1.26 Å ஆகும்]. எனவே இவை அதிகமான உலோக இயல்பையும் அயனித் தன்மையையும் கொண்டுள்ளன. தனிமநிலையிலுள்ள அலுமினியம் உலோகமாகும்; ஆனால் அதன் சேர்மங்களின் இயல்புகள் அயனிப் பிணைப்பு, சகபிணைப்பு சேர்மங்களுக்கிடையேயுள்ள எல்லைக்கோட்டில் (**borderline**) அமைந்துள்ளன எனலாம் **Ga, In, Tl** ஆகியனவும் இது போன்ற இயல்புகளுடையனவாகும்

இவ்வுலோகங்களின் அயனியாக்கும் மின்னழுத்தங்கள் அலுமினியத்தின் மதிப்புகளிலிருந்து அதிகமாக வேறுபடுவதில்லை. ஆனால் அளவில் பெரிய M^{3+} அயனிகளின் முனைவுகொள் ஆற்றல் குறைக்கப் படுவதால் நீரேற்ற வெப்பங்கள் (heats of hydration) குறைகின்றன.

இத்தொகுதித் தனிமங்களின் சேர்மங்களில் பெரும் பாலானவை +3 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில் தனிமத்தைக் கொண் டுள்ளன. ஆனால் தாலியத்தின் மிக்க நிலையான, நன்கு தெரிந்த சேர்மங்கள் தாலஸ் (Thallous) சேர்மங்களாகும்; இச்சேர்மங் களில் தாலியம் +1 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில் உள்ளது. இதனைப் போலவே அடுத்துவரும் தொகுதிகளிலுள்ள கனமான தனிமங் களும் தொகுதிக்கான இணைதிறனைவிட 2 அலகுகள் குறைந்த இணைதிறனைக் கொண்ட நிலையான சேர்மங்களை உண்டாக்கும் தன்மையுடையனவாக உள்ளன. சிட்விக் (Sidgwick) என்பவர் தனிமங்களின் இத்தன்மையை முதன்முதலில் கண்டறிந்து, இதற்கு அவற்றிலுள்ள 'மந்த-எலெக்ட்ரான் இணையே (inert electron pair) காரணமெனக் கூறினார். ஒரு s-எலெக்ட்ரான் இணை (ஜோடி) எளிதில் இழக்கப்படுவதில்லை, சகபிணைப்பு உண்டாக்குவதிலும் பங்கேற்பதில்லை. இவ்வாறாக, மெர்க்குரியில் ஒரு மந்த இணை ($6s^2$) எலெக்ட்ரான் மட்டுமே உள்ளதால் அதனை ஆக்ஸிஜனேற்ற மடையச் செய்வது கடினமாகும். தாலியம் தனது இணைதிறன் ஷெல்லிலுள்ள($6s^2 6p^1$) மந்த இணை காரணமாக Tl^{III}-ஐ விட Tl^{I}-ஐ எளிதில் உண்டாக்குகிறது.

தாலியத்தின் 6s-எலெக்ட்ரான்கள் ஹீலியம் அணுவிலுள்ள 1s-ஷெல்லைப்போல நிரம்பிய (மூடிய) ஷெல்லை அமைக்கின்றன இந்நிலையில் தாலியம் அணுவிலுள்ள தனியான 6p-எலெக்ட்ரான் லித்தியம் அணுவிலுள்ள 2s-எலெக்ட்ரானைப் போல, அல்லது கியுப்ரஸ் நிலையில் காப்பர் அணுவிலுள்ள 4s-எலெக்ட்ரானைப் போல செயல்படுகிறது. தாலியம் (I) சேர்மங்களில் Tl^+ அயனி (ஆரம் 1·44 Å) இருப்பது அறியப்பட்டுள்ளது.

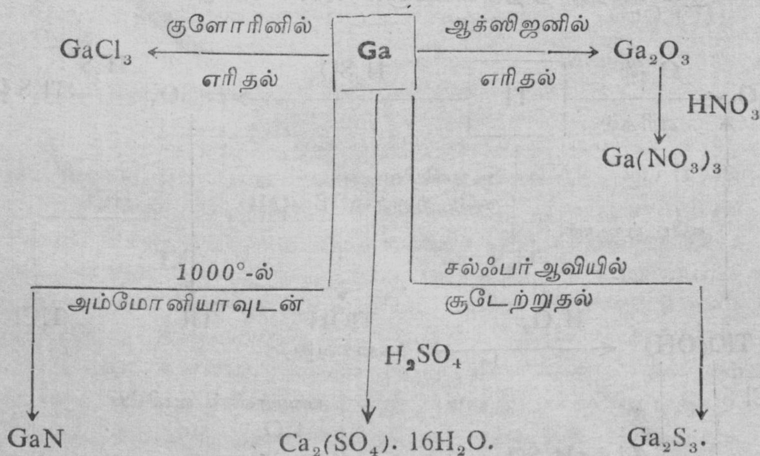
6-3. தனிமங்களின் தயாரிப்பும் பண்புகளும்

இவ்வுலோகங்கள் குறிப்பிடத்தக்க உருகு நிலைகளையும் கொதி நிலைகளையும் கொண்டுள்ளன. காலியம் சாதாரண அழுத்த நிலை யில் 2000° வரையில் நீர்மமாக உள்ளது; எனவே இது உயர் வெப்ப நிலைகளை (1000°) அளப்பதில் (thermometry) பயன் டுகிறது.

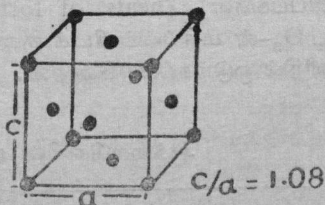
6–2. III-A–துணைத்தொகுதி தனிமங்களின் பண்புகள்

	Ga	In	Tl
1. அணு எண்	31	49	81
2. எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	[Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^1$	[Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^1$	[Xe] $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^1$
3. அணுஎடை எண்	69·72	114·82	204·37
4. அடர்த்தி கி/மி.லி	5·93	7·29	11·85
5. அணுப்பருமன்	11·76	15·74	17·25
6. உருகுநிலை, °C	29·8	155	449
7. கொதிநிலை, °C	2350	2100	1390
8. அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்			
I (eV),	6·0	5·8	6·1
II ...	20·4	18·8	20·3
III ...	30·6	27·9	29·7
9. எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்	1·82	1·49	1·44
10. படிகக் கூட்டமைப்பு	சாய்சதுரம் (சிக்கலான அமைப்பு)	நாற்கோணம் (சிறிது உருத் திரிபடைந்த, நெருங்கி அடக்கிய அமைப்பு)	அறுகோணம் (நெருங்கி அடக்கிய அமைப்பு)

காலியம் பூமியின் மேலோட்டில் 10^{-4} % உள்ளது, இது ஸிங்க் பிளெண்டுத் தாதுவிலும் (0·5%) சில நிலக்கரிச் சாம்பலிலும் காணப்படுகிறது. இவ்வுலோகத்தை இதன் உப்புக்களின் காரக் கரைசல்களை மின்னாற்பகுத்துப் பெறலாம். இது வெள்ளி போன்ற வெண்ணிறமுடையது, கடினமானது, நொறுங்கும் இயல்புடையது. இதன் சாய் சதுரப் படிகங்கள் சிக்கலான படிகக் கூட்டமைப்புடையவை. இவ்வுலோகம் உலர் காற்றில் நிலையானது; நீரைச் சிதைப்பதில்லை. இது கடுங்காரங்களிலும் கனிம அமிலங்களிலும் கரைகிறது. நைட்ரிக் அமிலத்துடன் செயலறு நிலையை அடைகிறது. காலியத்தின் வேதியியல் அலுமினியத்தை மிகவும் ஒத்துள்ளது.

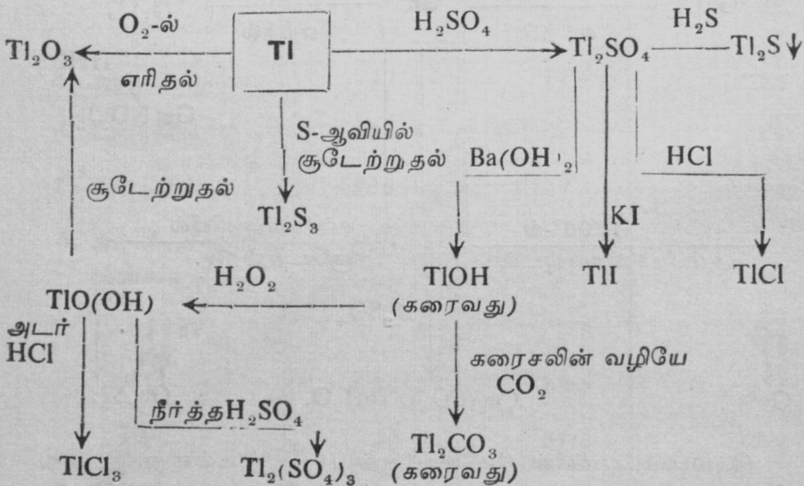


இண்டியம் பூமியின் மேலோட்டில் 10^{-5} % உள்ளது. இது ஸிங்க் பிளெண்டுத் தாதுவில் (0·1 % அளவே) காணப்படுகிறது. இது கரைசலிலிருந்து ஸிங்கினால் வீழ்படிவாக்கப்படுகிறது. பின்னர் மின்பகுப்பு முறையினால் தூயதாக்கப்படுகிறது. இதன் நாற்கோண அமைப்பு உண்மையான உலோகங்களுக்குரிய f.c.c அமைப்பின் சிறிது உருத்திரிபு அடைந்ததாகும். இவ்வுலோகம், மென்மையானது. இது அலுமினியம், காலியம் ஆகியவற்றைப் போல கொதிக்கும் கடுகாரங்களில் கரைவது இல்லை; மற்ற வினைகளில் எல்லாம் அவற்றை ஒத்துள்ளது.



படம் 33. இண்டியத்தின் உள்ளமைப்பு

தாலியம் பூமியின் மேலோட்டில் 10^{-5} % உள்ளது. இது பைரைட்ஸ் எரிகருவிகளின் புகைபோக்கிக் குழல்களில் படியும் தூளிலிருந்து பெறப்படுகிறது. இது சாம்பல் நிறமுடைய மென்மையான உலோகமாகும்; இது அறுகோண நெருங்கி-அடக்கிய அமைப்புடையது. இது எளிதில் ஒற்றை நேர் மின்னேற்ற அயனியை உண்டாக்குவதால் காலியம், இண்டியம் ஆகியவற்றை விட அதிக வினைத்திறங்கொண்டுள்ளது. இது ஈரக் காற்றில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகிறது; செஞ்சூட்டு நிலையில் நீராவியைச் சிதைவுறச் செய்யும். இது நீர்த்த கனிம அமிலங்களில் கரைந்து எளிதில் தாலியம் (I) சேர்மங்களை உண்டாக்கும்; TlCl-இன் கரையாத தன்மையினால் HCl-ல் மட்டும் கரைவதில்லை.



6-4. ஆக்ஸைடுகள்

இவ்வுலோக ஆக்ஸைடுகளை, M_2O_3, உலோகங்களை ஆக்ஸிஜனால் சூடேற்றித் தயாரிக்கலாம். இவைகளின் உருவாதல் வெப்பங்கள் (heats of formation) உயர்வானவை, ஆனால் Al_2O_3-ன் மதிப்பைவிடக் குறைவானவை. இந்த ஆக்ஸைடுகள் எளிதில் ஒடுக்கப்படுகின்றன.

ஆக்ஸைடுகளின் உருவாதல் வெப்பங்கள்

	Al_2O_3	Ga_2O_3	In_2O_3
$-\Delta H$	404	258	223 கி.கலோரி.

Ga_2O_3-ஐ காலியத்துடன் வெற்றிடத்தில் 500°க்குச் சூடேற்றும்போது கறுப்புநிற Ga_2O உண்டாகிறது. Tl(OH)-ஐ காற்றுப்படாமல் 100°க்குச் சூடேற்றினுல் கறுப்பு நிறமுடைய, எளிதில் உருகும் Tl_2O கிடைக்கிறது. தாலியம் (I) சல்பேட்டுக் கரைசலுடன் $Ba(OH)_2$ கரைசலைச் சேர்த்து ஆவியாக்கினுல் தாலியம் (I) ஹைட்ராக்ஸைடு மஞ்சள் நிறப் படிகமாகக் கிடைக்கிறது. இது நீரில் கரைந்து காரக் கரைசலைத் தரும். இதனுடன் H_2O_2-ஐச் சேர்த்தால் பழுப்புநிற தாலியம் (III) ஆக்ஸைடு ஹைட்ராக்ஸைடு, TlO(OH), வீழ் படிவாகக் கிடைக்கிறது. காலியம், இண்டியம் ஆகியவற்றின் ஹைட்ராக்ஸைடுகள் ஈரியல்புடையவை; இவை $Al(OH)_3$-ஐ ஒத்துள்ளன. காலியமும் ஒரு ஆக்ஸைடு-ஹைட்ராக்ஸைடை, GaO(OH)த் தருகிறது.

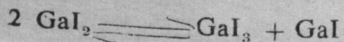
6–5. ஹாலைடுகள்

இவ்வுலோகங்களின் டிரை—ஃபுளூரைடுகள் உயர்ந்த உருகு நிலை கொண்ட அயனித் திண்மங்களாகும். இவை AlF_3-ஐப் போல குறைந்த கரை திறனுடையவை. ஏனைய டிரை-ஹாலைடுகள் கரையும் திறனுடையவை, ஆனுல் அதிக அளவில் நீராற் சிதைவடைகின்றன; இவை நீரற்ற நிலையில் பெரிதும் சகபிணைப்புச் சேர்மங்களாக உள்ளன. காலியம் டிரை-குளோரைடு ஒரு வெண்ணிறத் திண்மமாகும். (உ.நி. 78°). அதன் ஆவி 500°-ல் Ga_2Cl_6 ஆக உள்ளது. ராமன் (நிற) நிரலிலிருந்து நீர்மமும் இருபடி மூலக்கூறுகவே உள்ளது எனத் தெரிய வந்தது. $GaCl_3$-ஐ காலியம் உலோகத்துடன் சூடேற்றி $GaCl_2$-ஐத் தயாரிக்கலாம். $GaCl_2$-ஐ உயர் வெப்ப நிலைக்குச் சூடேற்றும் போது சரிவிகிதச் சிதைவு அடைகிறது.



$$3GaCl_2 \rightleftharpoons 2GaCl_3 + Ga$$

ஆனுல் அயோடைடு, GaI_2, வேறுவிதமாக மாறுதலடைகிறது.



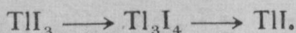
$$2\,GaI_2 \rightleftharpoons GaI_3 + GaI$$

$GaCl_2$ என்னும் வாய்பாடு இது இரண்டு நேர்மின்னேற்றமுடைய காலியத்தைக் கொண்டிருப்பதைக் குறிக்கிறது. ஆனுல் ஒற்றைப்படை (odd) எலெக்ட்ரானைக் கொண்டுள்ள சேர்மத்தைப் போல இது பாரா-காந்தத் தன்மை உடையதல்ல. $GaBr_2$-ஐப் போல குளோரைடும் அயனி அமைப்புடையது; இவ்வமைப்பில் $[GaCl_4]^-$ நேர் அயனியும் Ga^+ எதிர் அயனியும் உள்ளன.

காலியம், இண்டியம் ஆகியவற்றின் மோனோ-குளோரைடுகள் ஆர்கானில் உலோகங்களை 1% குளோரினுடன் சூடேற்றித் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன. (Gastinger, 1955).

$InCl_3$ மற்ற இரண்டு குளோரைடுகளைவிட உயர்ந்த உருகு நிலை உடையது (உ. நி. 586°). இது இருபடி மூலக்கூறாக இருப்பதற்கான சான்று எதுவுமில்லை. உருக்கப்பட்ட குளோரைடு நல்ல மின் கடத்தியாகும். இண்டியம் புரோமைடும் Ga, Tl புரோமைடுகளைவிட அதிக அயனித்தன்மை உடையது. $InCl_2$-ஐத் தயாரிக்க அவ்வுலோகம் HCl வாயுவில் சூடேற்றப்படுகிறது.

TlCl தொங்கலின் (suspension) வழியே Cl_2-ஐச் செலுத்தி தாலியம் (III) குளோரைடை $TlCl_3$. $4H_2O$ ஆகப் பெறலாம். நீரற்ற நிலையில் இச்சேர்மம் 60-70°-ல் உருகுகிறது; இதனைச் சூடேற்றினல் TlCl-ஆக மாற்றப்படுகிறது. இது BCl_3-ஐ சில பண்புகளில் ஒத்துள்ளது. இது NH_3-உடன் நிலையான கூட்டுச் சேர்மத்தைத் தருகிறது; இருபடி மூலக்கூறை உண்டாக்குவதில்லை. TlI-ஐ அயோடினுடன் வினைப்படுத்தினல் TlI_3 என்ற அமைப்புடைய பொருள் கிடைக்கிறது. (sharepe, 1952); இது தாலியம் (III) அயோடைடு அல்ல, ஆனல் Tl^+ – ஐக் கொண்டுள்ள பாலி-அயோடைடு ஆகும்; இது RbI_3, CsI_3 ஆகியவற்றுடன் ஒத்த வடிவுடையதாக உள்ளது. இதனைச் சூடேற்றும்போது இருநிலைகளில் சிதைவடைகிறது.

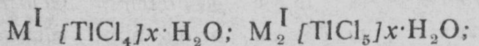


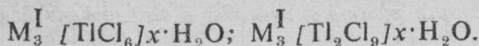
$$TlI_3 \longrightarrow Tl_3I_4 \longrightarrow TlI.$$

தாலியம் (I) சல்ஃபேட் கரைசலிலிருந்து வீழ்படிவாக்குதல் மூலம் தாலியம் (I) குளோரைடு, புரோமைடு, அயோடைடு ஆகியவற்றைப் பெறலாம். கரைதிறன், உள்ளமைப்பு, ஒளியால் பாதிக்கப்படுவது ஆகிய பண்புகளில் TlCl சில்வர் குளோரைடை ஒத்துள்ளது. Tl^+ அயனி பெரிதாக இருப்பதால் அம்மோனியா அணைவுச் சேர்மங்கள் உண்டாவதில்லை. TlF மஞ்சள் நிறமுடையது; நிறம், உள்ளமைப்பு, கரைதிறன் ஆகியவற்றில் AgF-ஐ ஒத்திருக்கிறது.

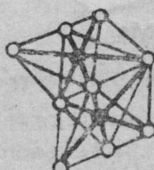
இம்மூன்று உலோகங்களும் ஹாலஜன் அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகின்றன. ஃபுளூரோ-காலேட்டுகளில் (fluorogallates) எண்முக $[GaF_6]^{3-}$ அயனி உள்ளது. குளோரோ-காலேட் அணைவுகளில் நான்முக $[GaCl_4]^-$ அமைப்பு காணப்படுகிறது.

இண்டியம் நீரேறிய 6-ஒருங்கிணைதல் கொண்ட அணைவுச் சேர்மங்களை, $M_3^I[InCl_6]H_2O$, தருகிறது. தாலியம் நான்கு வகை குளோரோ-அணைவுச் சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது.


$M^I[TlCl_4]x\cdot H_2O$; $M_2^I[TlCl_5]x\cdot H_2O$;


$M_3^I[TlCl_6]x\cdot H_2O$; $M_3^I[Tl_2Cl_9]x\cdot H_2O$.

$[Tl_2Cl_9]^{3-}$ அயனியில் முன்று மூலைகளைப் பகிர்ந்து கொள்ளும் இரட்டை எண்முக அமைப்புள்ளது. புரோமோ-அணைவுச் சேர்மங்கள் குளோரோ-அணைவுச் சேர்மங்களை ஒத்துள்ளன. தாலியத்திற்கு மட்டுமே அயோடோ-அணைவுச் சேர்மங்கள் உள்ளன; மற்ற இரண்டிற்கும் கிடையாது.



படம் 34.
$[Tl_2Cl_9]^{3-}$-அயனியின் உள்ளமைப்பு

தாலியம் (I) குளோரைடு கரைசல்கள் காரஉலோகக் குளோரைடுகளுடன் உண்டாக்கும் ஒளிர்வுக்கு (luminescence) காரணம் $[TlCl_2]^-$ அயனியாகும் [Hu & Scott, 1955].

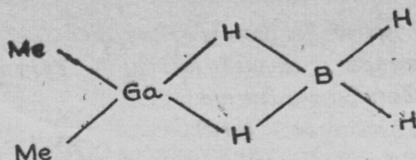
6-6. ஏனைய சேர்மங்கள்

இவ்வுலோகங்களின் சல்ஃபைடுகள், M_2S_3, தனிமங்களின் நேரடிச் சேர்க்கையினால் தயாரிக்கப்படுகின்றன. காலியம் மோனோ சல்ஃபைடும், GaS, தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது; இது Ga_2^{4+} அயனிகளைக் கொண்ட (வழக்கத்திற்கு மாறான) அடுக்கு கூட்டமைப்பை (layer lattice)ப் பெற்றுள்ளது (Hahn & Frank, 1955). காலியம் நைட்ரைடு, GaN, 1000°-ல் காலியத்தை அம்மோனியாவில் சூடேற்றித் தயாரிக்கப்படுகிறது; இது நீருடனும் அமிலங்களுடனும் வினைபுரிவதில்லை. இண்டியம் நைட்ரைடு $(NH_4)_3InF_6$ என்னும் சேர்மத்தைச் சூடேற்றித் தயாரிக்கப் படுகிறது.

காலியம், அலுமினியத்தைப் போல, கார்பனேட்டைத் தருவதில்லை. இண்டியத்தின் உப்புமூல கார்பனேட்டைக் கரைசல்களிலிருந்து வீழ்படிவாக்கலாம். காலியம் சல்ஃபேட், $Ga_2(SO_4)_3\cdot 16H_2O$, இண்டியம் சல்ஃபேட் $In_2(SO_4)_3$ இரண்டும் படிகாரங்களைத் தருகின்றன. ஆனால் Tl_2SO_3-ஐ நீர்த்த சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தில் கரைத்துக் கிடைக்கும் $Tl_2(SO_4)_3.7H_2O$

படிகாரங்களைத் தருவதில்லை; Tl^{3+} அயனி (ஆரம் 0·95Å) இக் கூட்டமைப்பிற்கு ஒவ்வாத அளவு பெரிதாகவுள்ளது. இவ்வகையில் இது லாந்தனைடுகளை ஒத்துள்ளது.

III-A துணைத்தொகுதியின் முதல் தனிமமான போரான் உண்டாக்குவது போன்ற பாலப் பிணைப்பு (bridge bond) வகைகளை அலுமினியமும் காலியமும் குறைந்த அளவில் உண்டாக்குகின்றன. (எ·டு):

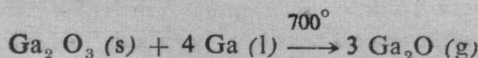


6-7. குறைந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள்

Ns^2. Np^1 எலெக்ட்ரான் அமைப்புடைய சேர்மங்கள் ஓரிணை திறனுடைய அயனிகளாகவும் இருக்க முடியுமா என எண்ணுவது இயற்கையே. தக்க சூழலிலும் ஓரிணைதிறன் போரான், B^1, இருப்பதற்கான சான்றுகள் இல்லை. சாதாரண வெப்ப நிலைகளில் Al^1-ஐக் கொண்ட சேர்மங்களும் இருப்பதாகத் தெரியவில்லை. உயர்மின் அடர்த்திகளில் அலுமினிய நேர்-மின்முனை ஆக்ஸிஜனேற்றத்தால் (anodic oxidation) சீரிய நிலைப்புத் தன்மையற்ற அலுமினியத்தின் குறைந்த இணைதிறனுடைய அயனிகள் Al^I Al^{II}--உண்டாகின்றன. உயர்வெப்ப நிலைகளில் வாயு நிலையிலுள்ள Al^I ஹாலைடு மூலக்கூறுகள் தோன்றுகின்றன. இவற்றின் (நிற) நிரல் பண்புகளும் கண்டறியப்பட்டுள்ளன.

$AlCl_3$ (g) + 2Al(S) ⇌ 3 AlCl (g) இதேபோல, 1000°-க்கு மேலே வாயு நிலையில் Al_2O; AlO மூலக்கூறுகள் உள்ளன எனவும் காட்டப்பட்டுள்ளது. ஆனால் சாதாரண நிலைகளில் குறைந்த இணை திறனுடைய அலுமினிய ஆக்ஸைடுகள் திண்மங்களாக இருப்பதற்கான சான்றுகள் இல்லை. காலியம் (I) சேர்மங்கள் உயர் வெப்ப நிலைகளில் வாயு நிலைமையில் தயாரிக்கப் பட்டுள்ளன.

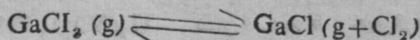
சில வினைகளாவன:



$$Ga_2O_3\,(s) + 4\,Ga\,(l) \xrightarrow{700^\circ} 3\,Ga_2O\,(g)$$



$$4\,Ga\,(l) + SiO_2\,(s) \rightleftharpoons Si\,(Ga\text{-ல்}) + 2\,(na_2O(g)$$



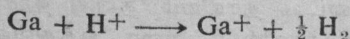
$$GaCl_2\,(g) \rightleftharpoons GaCl\,(g + Cl_2)$$

GaCl—ஐத் தூய நிலையில் தனியே பிரித்தெடுக்கவில்லை; ஆனால் Ga_2O, GaS ஆகியவை பிரித்தெடுக்கப்பட்டுள்ளன.

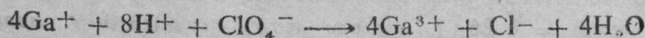
ஈரிணை திறனுடைய சேர்மங்கள் GaS, GaSe, GaTe முதலிய வற்றைத் தனிமங்களின் நேரடிச் சேர்க்கையில் தயாரிக்கலாம். இவற்றில் Ga^{2+} அயனிகள் இல்லை; ஆனால் அடுக்கு அமைப்புகளில் Ga–Ga அலகுகள் உள்ளன. இவ்வமைப்பில் ஒவ்வொரு காலியம் அணுவும் மூன்று S-அணுக்களாலும், ஒரு Ga-அணுவாலும் நான்முகி வடிவில் சூழப்பட்டுள்ளன. இச் சேர்மங்களில் டை-ஹாலைடுகள், $Ga\times_2$, முக்கியமானவையாகும்; இவற்றின் அமைப்பை $Ga^{I}\left[\ Ga^{III}\times 4\ \right]$ எனக் குறிப்பிடலாம். Ga $[AlCl_4]$ போன்ற உப்புக்களில் GaI_2 அயனியைப் பெறலாம். உருக்கப்பட்ட $GaCl_2$ கடத்தும் திறனுடைய உப்பாகும். இந்த ஹாலைடுகளைக் கீழ்க்காணும் வினையால் தயாரிக்கலாம்:

$2Ga + 4Ga\times_3 \longrightarrow 3Ga\,[Ga\times_4]$ S, Se, As ஆகிய வழங்கிகளைக் கொண்ட $[GaL_4]$ $[GaCl_4]$ என்ற வகை உப்புக்கள் கிடைக்கப்பெற்றுள்ளன.

காலியத்தை அமிலத்தில் கரைப்பதில் நிலையற்ற GaI வகை மாதிரிகள் முக்கியமானவை என்பதற்கு சில சான்றுகள் உள்ளன. காரியம், பெர்–குளோரிக் அமிலத்தை ஒடுக்கும் ஒரு சில வினைப் பொருள்களில் ஒன்றாகும்:



$$Ga + H^+ \longrightarrow Ga^+ + \tfrac{1}{2} H_2$$



$$4Ga^+ + 8H^+ + ClO_4^- \longrightarrow 4Ga^{3+} + Cl^- + 4H_2O$$

HCl, HBr ஆகியவற்றில் Ga-ன் கரைசல்களில் Ga^{I} அணைவுச் சேர்மங்கள் இருப்பதாக இராமன் (நிற) நிரலிலிருந்து தெரியவருகிறது. இவை திட்டவட்டமான அமைப்பு இல்லாதவை.

Ga^{II} சேர்மங்கள் இருப்பதற்கான சான்றுகள் இல்லை. Ga^{II} உள்ளதாக தோன்றும் சேர்மங்களும் Ga-Ga பிணைப்புகள் உடையவை அல்லது *1:1* என்ற விகிதத்தில் Ga^{I}, Ga^{III} ஆகிய வற்றைக் கொண்டவையாகும். குறைந்த இணைதிறனுடைய இண்டியம் சேர்மங்களின் பண்புகள் விரித்துரைக்கப்படவில்லை. (less well characterised). InF_2 இருப்பதாக தோன்றுகிறது; ஆனால் அதன் உள்ளமைப்பு தெரியவில்லை. மோனோ ஹாலைடுகள் Incl, InBr, InI ஆகியவை உள்ளன. $InCl_2$ நன்கு வரையறுக்கப்

பட்ட சேர்மம் அல்ல. நிலையாகவுள்ள In_2Cl_3 என்னும் நிலைமையின் உள்ளமைப்பு $In_3^{I}\left\{In^{III}Cl_6\right\}$ ஆகும். In_2O என்பது In^{I}-ன் சேர்மம் என்று கருதப்படுகிறது. ஆனால் இதன் உள்ளமைப்பு தெரியவில்லை.

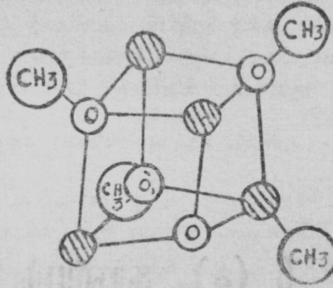
6-8. தாலியம் 1 சேர்மங்கள்

ஒற்றை நேர்மின்னேற்ற தாலியம் மிக்க நிலையானது. Tl^{+} அயனியின் ஒற்றை நேர்மின்னேற்றமும் பெரிய அளவும் அதற்கு கார உலோகங்களை ஒத்த பல பண்புகளை வழங்கியுள்ளன. காரத்தன்மையுள்ள Tl(OH) கார்பன் டை-யாக்ஸைடை உறிஞ்சி Tl_2CO_3 கரைசலை உண்டாக்குகிறது; இது K_2CO_3-ஐப்போலவே நீராற் சிதைவுறுகிறது. இந்த ஹைட்ராக்ஸைடும் வீரியமுள்ள காரமாகும். தாலியம் (I) சல்ஃபேட், Tl_2SO_4, ஆர்த்தோ-பாஸ்ஃபேட்டுகள் Tl_3PO_4, Tl_2HPO_4, TlH_2PO_4, குளோரேட்டு, பெர்குளோரேட் முதலியவை இவற்றையொத்த பொட்டாசியம் உப்புக்களுடன் ஒத்தவடிவுடையன. (K^{+} ஆரம் = 1·33Å ; Tl ஆரம் = 1·44Å) சல்ஃபேட் உப்பு படிகாரத்தை, $TlAl(SO_4)_2.12H_2O$, தருகிறது. இது $CuSO_4$ உடன் இரட்டை சல்ஃபேட்டைத் தருகிறது; இச்சேர்மம் $(NH_4)_2SO_4.CuSO_4.6H_2O$-உடன் ஒத்த வடிவுடையதாக உள்ளது.

ஒற்றை நேர்மின்னேற்றமுடைய தாலியம் தனது ஹாலைடுகளிலும் சல்ஃபைடிலும் சிலவகைகளில் சில்வரை ஒத்துள்ளது. (Ag^{+} ஆரம் = 1.26Å) ஓரளவு காரத்தன்மையுள்ள கரைசல்களிலிருந்து மட்டுமே H_2S-ஆல் Tl_2S வீழ்படிவாக்கப் படுகிறது. தாலியத்தின் மாறுபடும் மின்னேற்றமே அதன் பண்புகளிலுள்ள பலவகைமைக்கு (diversity) காரணமாக அமைந்துள்ளது.

தாலியம் ஆல்காஹல்களில் கரைந்து ஆல்காக்ஸைடுகளைத் தருகிறது:

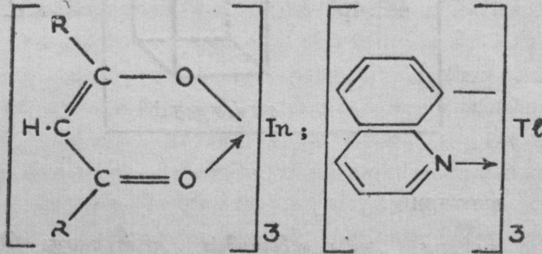
$4Tl + 4C_2H_5OH \longrightarrow (TlOC_2H_5)_4 + 2H_2$ இவைகளெல்லாம் நீர்மங்கள்; மீத்தாக்ஸைடு மட்டும் படிக வடிவுடையதாகும். மீத்தாக்ஸைடு நான்குபடி மூலக்கூறுக (tetramers) உள்ளது; இது உருத்திரிவடைந்த கனசதுர அமைப்புடையது. பல்வேறு அளவுகளிலுள்ள சீரான நான்முகிகளின் மூலைகளில் Tl, O அணுக்கள் உள்ளன.



படம் 35. தாலியம் மீத்தாக்ஸைடின் உள்ளமைப்பு

6-9. அணைவுச் சேர்மங்கள்

மிக்க நிலையான ஆக்ஸோ-அணைவுச் சேர்மங்கள் கொடுக்கிணைப்புச் சேர்மங்களாகும். காலியமும், இண்டியமும் டிரிஸ்-β டை-கீட்டோன் அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகின்றன. இவை ஆல்காஹாலிலும், பென்ஸீனிலும் கரையும்; இவை அலுமினிய அணைவுச் சேர்மங்களை உள்ளமைப்பில் ஒத்துள்ளன. காலியமும், தாலியமும் டிரை-ஆக்ஸலேட்டோ சேர்மங்களை, $M_3^I[Ga(C_2O_4)_3]H_2O$ உண்டாக்குகின்றன; இவை ஆக்ஸலேட்டோ-அலுமினேட்டுகளைப் போன்றவை இம்மூன்று உலோகங்களும் ஆக்ஸிஜனுடன் டிரிஸ் அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகின்றன.



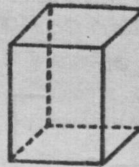
இண்டியத்தின் டிரிஸ்-β டைகீட்டோன் அணைவுச் சேர்மம்.

ஆக்ஸிஜனுடன் தாலியத்தின் டிரிஸ்- அணைவுச் சேர்மம்.

6 (a). காலியம்

(Gallium)

அணு எண்	31		69.72	அணு எடை எண்
அடர்த்தி கி/மி.லி.	5·93		3	ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை
உருகு நிலை,—°C	29·8	Ga	1·82	எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
கொதிநிலை,—°C	2350	காலியம்	6.0	அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	[Ar]3d^{10}. 4s^{2}.4p^{1}			படிகக் கூட்டமைப்பு



சாய்சதுரம்

6·10. வரலாறு

தனிம வரிசை அட்டவணையின் மூன்றாவது தொகுதியில் காலியத்திற்கு அடுத்துள்ள இண்டியம் முன்னதாகவே கண்டு பிடிக்கப்பட்டது. 1875-ல் போய்ஸ் பாட்ரான் (Boisbaudran) என்ற பிரெஞ்சு-நாட்டு வேதியில் வல்லுநர் அலுமினியத்திற்கும் இண்டியத்திற்கும் இடையேயுள்ள காலியிடத்தை நிரப்பும் புதிய தனிமத்தைக் கண்டுபிடித்தார். இதனை ஸிங்க் பிளெண்டு தாதுவின் (நிற) நிரல் பகுப்பாய்வுகளிலிருந்து கண்டறிந்தார். தனது தாய் நாடான ஃபிரான்சு நாட்டின் பெயரால் இப் புதிய தனிமத்தைக் காலியம் என அழைத்தார். ['காலியா' என்பது ஃபிரான்ஸ் நாட்டின் லத்தீன் பெயராகும்].

1869-ல் மெண்டலீஃப் எக்க-அலுமினியம் (eka-aluminium) எனப் பெயரிட்ட தனிமம் பெற்றிருக்க வேண்டிய பண்புகளை முன் கூட்டியே உரைத்தார். இப் பண்புகளெல்லாம் காலியத்திற்கு உள்ளன என பிறகு தெரிய வந்தது.

6-11. தோற்றம் (கனிப்பொருள் இயல்)

காலியம் மிக அரிதாகக் கிடைக்கும் தனிமங்களில் ஒன்றாகும். எனினும் இயற்கையில் இது நுண்ணளவுகளில் பரவலாகக் காணப்படுகிறது. ஸிங்க் பிளெண்டுத் தாதுக்களிலும் அலுமினியம், லெட், அயர்ன் ஆகியவற்றின் தாதுக்களிலும் *0·15%* லிருந்து *0·23%* வரை காலியம் கிடைக்கிறது. புதிய மின் பகுப்பு முறைகளைக் கொண்டு ஸிங்க்கைத் தயாரிப்பது காலியத்தைக் குறிப்பிடத் தக்க அளவு பெறுவதற்கான வாய்ப்புகளைத் தருகின்றது. சில நிலக்கரிச் சுரங்கங்களில் நிலக்கரிச் சாம்பலில் Ga_2O_3 கண்டுபிடிக்கப்பட்டிருப்பது இப்புதிய தனிமத்தைப் பெறும் பிறிதொரு பிறப்பிடமாக விளங்குகிறது. மிக அதிக அளவில் (*0·6—0·7%*) காலியத்தைக் கொண்டுள்ள கனிமம் தென் மேற்கு ஆஃப்ரிக்காவில் கிடைக்கும் 'ஜெர்மானைட்' ஆகும். (Push & Sebba 1937).

6-12. பிரித்தெடுத்தல்

(1) காலியத்தைக் கொண்டுள்ள ஸிங்க் பிளெண்டு தாதுவை ராஜத்திராவகத்தில் கரைத்த பின்னர் அதிகப்படியாகவுள்ள அமிலத்தை அகற்றுவதற்காக கரைசல் ஆவியாக்கப்படுகிறது. இதனுடன் ஸிங்க்கைச் சேர்த்தால் காப்பர், காட்மியம், லெட், மெர்க்குரி, சில்வர் போன்ற உலோகங்கள் வீழ்படிவாகின்றன. கரைசலை வடிகட்டி, மீண்டும் மிகுதியான ஸிங்க்கைச் சேர்த்து கொதிக்க வைக்க வேண்டும். காலியத்தின் கார உப்புக்களும் ஸிங்க், அலுமினியம், அயர்ன் ஆகியவற்றின் உப்புக்களும் அடங்கிய வெண்மையான வீழ்படிவு உண்டாகிறது. இவ்வீழ்படிவை ஹைட்ரோ-குளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, கரைசலின் வழியே ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைச் செலுத்தி தெவிட்டியதாக்க வேண்டும். உண்டாகும் வீழ்படிவை வடிகட்டி அகற்றிவிட வேண்டும். வடிநீரை அம்மோனியாவைக் கொண்டு நடுநிலையாக்கி, அம்மோனியம் அசெட்டேட், அசெட்டிக் அமிலக் கலவையைச் சேர்த்து, பின்னர் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைச் செலுத்தி தெவிட்டியதாக்க வேண்டும். காலியம், ஸிங்க் சல்ஃபைடுகள் சேர்ந்து வீழ்படிவாகின்றன.

சல்ஃபைடுகள் கொண்ட வீழ்படிவை நன்கு கழுவிய பின்னர் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்து அவற்றை குளோரைடுகளாக மாற்ற வேண்டும். இக்கரைசலுடன் சோடியம் கார்பனேட் கரைசல் சேர்க்கப்படுகிறது. காலியம் முதலில் வீழ்படிவாகிறது; ஸிங்க் உப்புமூல கார்பனேட் பின்னர் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இவ்வீழ்படிவை சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தில் கரைத்து அதனைச் சூடேற்றி அதிகப்படியாகவுள்ள அமிலத்தை வெளியேற்ற வேண்டும். எச்சத்தை நீரில் கரைத்து நன்கு நீர்த்ததாக்கிக் கொண்டு கொதிக்க வைக்க வேண்டும். உப்புமூல காலியம் சல்ஃபேட் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது; இதனைக் கழுவி, மேற்கூறிய முறைகளை மீண்டும் மீண்டும் கையாண்டு தூயதாக்கலாம்.

உப்பு மூல காலியம் சல்ஃபேட் வீழ்படிவினை சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, கரைசலை மிகுதியான KOH–உடன் வினைப்படுத்த வேண்டும். பின்னர் வடிகட்டப்பட்ட கரைசலைப் பெரிய Pt-எதிர்மின்முனையைப் பயன்படுத்தி மின்னுற் பகுக்க வேண்டும். (அல்லது அம்மோனியா கலந்த காலியம் சல்ஃபேட் கரைசலை மின்னுற்பகுத்தும் காலியம் உலோகத்தைத் தயாரிக்கலாம்). உலோகம் எதிர்மின்முனை மீது படிகிறது. இதனை முதலில் மிக நீர்த்த ஹைட்ரோ-குளோரிக் அமிலத்திலும் பின்னர் நீர்த்த KOH கரைசலிலும் நீண்டநேரம் வைத்திருந்து, இறுதியில் நீரால் கழுவ வேண்டும்.

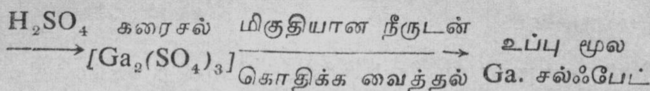
செயல்முறைச் சுருக்கம்

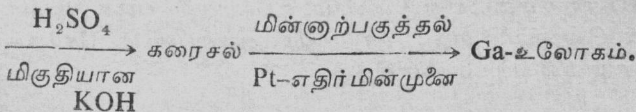
Zn-Ga பிளெண்டு $\xrightarrow{\text{இராஜத்திராவகம்}}$ கரைசல் $\xrightarrow{\text{Zn}}$ Cu, Cd, Pb, Hg, Ag வீழ்படிவாதல்.

$\xrightarrow[\text{கொதிக்க வைத்தல்}]{\text{Zn-உடன்}}$ வெண்ணிற வீழ்படிவு (Ga, Zn, Al, Fe, Cr. ஆகியவற்றின் கார உப்புக்கள்) $\xrightarrow{\text{HCl}}$ கரைசல் $\xrightarrow{H_2S}$

வடிநீர் $\xrightarrow[\text{HAc, Am.Ac}]{NH_4OH}$ கரைசல் $\xrightarrow{H_2S}$ Zns, $Ga_2S_3\downarrow$ (கூட்டு-வீழ்படிவாதல்)

$\xrightarrow{\text{HCl}}$ கரைசல் $(ZnCl_2, GaCl_3)$ $\xrightarrow{Na_2CO_3}$ Ga.உப்பு மூல கார்பனேட் (முதல் வீழ்படிவு)





(2) ஸிங்க்கைப் பிரித்தெடுக்கும்போது புகைபோக்கிக் குழாய்களில் படியும் தூளிலிருந்து இவ்வுலோகத்தைப் பெறலாம். இத்தூளை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, அதனுடன் பொட்டாசியம் குளோரைடைச் சேர்த்து கலவையை காய்ச்சி வடிக்க வேண்டும்; முதலில் ஜெர்மானியம் குளோரைடு வெளி வந்து வடியும்; எஞ்சி நிற்கும் நீர்மத்துடன் ஸிங்க்கைச் சேர்த்தால் பண்படா காலியம் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது.

(3) லெட் கசடுகளிலிருந்தும் காலியத்தைத் தயாரிக்க லாம். காலியத்தைக் கொண்ட கசடுடன் உருக்கிய லெட் குளோரைடாகச் சேர்த்தால் காலியம், காலியம் குளோரைடாக மாற்றப்படுகிறது. கிடைக்கும் விளைப்பொருளுடன் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்துப் பிரித்தெடுத்த பின்னர் நைட்ரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் காலியம் ஈரிணைதிறன் நிலை யிலிருந்து மூவிணைதிறன் நிலைக்கு ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகிறது; நீர்த்த சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் லெட் வீழ்படி வாகிறது. காலியம் ஹைட்ராக்ஸைடு வீழ்படிவை மிகுதியான பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடில் கரைத்துக் கிடைக்கும் கரைசலை மின்னாற் பகுத்து காலியத்தைப் பெறலாம்.

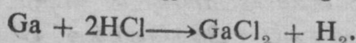
உலோகத்தைப் பிரித்தல்: காலியம் உப்பின் காரக் கரைசலை மின்னாற்பகுத்து காலியத்தைத் தூய நிலையில் தயாரிக்கலாம். இவ்வுலோகம் பிளாட்டின எதிர்மின் முனையின் மீது படிகிறது. இப்படிவுகள் கெட்டியானவை, உருகுநிலைக்குக் கீழே 10° வெப்ப நிலையில் வைக்கப்பட்டிருக்கும்போது நிலையானவை.

தூய்மையாக்கல்: காரக் கரைசல்களை மின்னாற் பகுக்கும்போது காலியம் ஸிங்க்கைவிட மிக்க எளிதாகவும், இண்டியத்தைவிட குறைவாகவும் படிகிறது என்ற உண்மையைப் பயன்படுத்தி காலியத்தைத் தூய நிலையில் பெறலாம்.

6-13. பண்புகள்

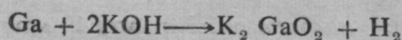
இயற்பியல் பண்புகள்: காலியம் எஃகைப் போன்ற சாம்பல்நிற உலோகமாகும்; உருகிய நிலையில் இது டின் அல்லது சில்வரைப் போன்ற தோற்றமுடையது. திண்ம உலோகம் படிக உருவ அமைப்பைக் கொண்டுள்ளது; சாய்சதுர அமைப்பைச் சேர்ந்த இரு கூம்பக வடிவில் படிகங்களாகிறது.

வேதியியல் பண்புகள்: *(1)* காற்றிலும் சிறிது அமில ஆவிகளிலும் ஆய்வுக்கூடச் சூழலிலும் காலியம் தனது உலோகப் பளபளப்பை இழப்பதில்லை. *(2)* காற்றில் செஞ்சூட்டு நிலைக்கு வெப்பப் படுத்தும்போதுகூட மேற்புறத்தில் மட்டும் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைகிறது. *(3)* காற்று நீக்கப்பட்ட கொதி நீரில் காலியம் பாதிக்கப்படாமலும் பளபளப்புடனும் உள்ளது; நீரில் காற்று இருந்தால் இவ்வுலோகம் படிப்படியாக மங்கலாகிறது. *(4)* காலியமானது குளோரின், புரோமின், அயோடின் ஆகிய வற்றுடன் சேர்ந்து $GaCl_3$, $GaCl_2$ $GaBr_2$, GaI_2 ஆகிய சேர்மங்களை உண்டாகிறது. ஹாலஜன்களுடன் கூடும் வினைத் திறம் படிப்படியாகக் குறைந்துகொண்டே செல்லும். *(5)* இவ்வுலோகம் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் மெதுவாகக் கரைந்து ஹைட்ரஜனை வெளிவிடுகிறது.

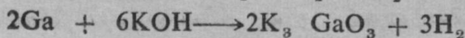


$$Ga + 2HCl \longrightarrow GaCl_2 + H_2.$$

நீர்ம உலோகத்தைவிட திண்ம உலோகத்துடன் அமிலங்கள் விரைவாக வினைபுரியும். இவ்வுலோகம் நைட்ரிக் அமிலத்தில் மெதுவாகக் கரைகிறது நைட்ரிக் அமிலத்தைவிட இராஜத் திராவகம் இவ்வுலோகத்திற்குச் சிறந்த கரைப்பானுகும். *(6)* காலியம் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலில் கரைகிறது; அப்பொழுது ஹைட்ரஜன் வெளியிடப்படுகிறது:



$$Ga + 2KOH \longrightarrow K_2\ GaO_2 + H_2$$



$$2Ga + 6KOH \longrightarrow 2K_3\ GaO_3 + 3H_2$$

(7) காலியம் காட்மியத்துடன் எளிதில் உலோகக் கலவையை உண்டாக்குகிறது; மெர்க்குரியுடன் ரசக் கலவையைத் தருகிறது; அலுமினியத்துடனும் உலோகக் கலவையைக் கொடுக்கிறது. இக் கலவைகள் சாதாரண வெப்ப நிலையில் நீர்மங்களாக உள்ளன; இவை நீரை எளிதில் சிதைவுறச் செய்து ஹைட்ரஜனை வெளி விடுகின்றன. பிளாட்டினம், இண்டியம் ஆகியவற்றுடனும் காலியம் உலோகக் கலவைகளைத் தருகிறது.

6-14 பயன்கள்

(1) காலியத்தின் முக்கிய பண்பு அதன் உருகு நிலைக்கும் கொதி நிலைக்கும் உள்ள நீண்ட வெப்பநிலை வேறுபாடாகும். உயர்-வெப்ப நிலைகளை (500°விருந்து 1000° வரை) அளக்கப் பயன்படும் படிகக்கல் வெப்பமானிகளில் (Quartz thermometers) காலியம் பயன்படுகிறது.

(2) ஆவி விளக்குகளுக்கான எதிர் மின்முனைப் பொருள் களைத் தயாரிப்பதில் காலியம்-அலுமினியம் உலோகக் கலவைப் பயனுகிறது; படிகக் கல் வெற்றிட விளக்குகளில் Ga-Zn அல்லது Ga-Cd உலோகக்-கலவை பயன்படுகிறது.

(3) காலியம் நச்சுத் தன்மையற்றதாகையால் இதனை மெர்க்குரிக்குப் பதிலாகப் பற்களில் இட்டு நிரப்புவதற்குப் பயன் படுத்தலாம்.

(4) காலியம் ஒளி மின்-கலங்களிலும் அகச் சிவப்பு ஒலி பரப்பனுப்பீட்டுக் கருவிகளிலும் (in fra-red transmitters) பயன் படுத்தப்படலாம்.

காலியத்தின் அளவிற்கு மீறிய விலை உயர்வு தொழிலியலில் அதன் பயன்களைக் கட்டுப்படுத்துவதாக உள்ளது. காலியம் எளிதில் கண்ணுடியுடன் ஒட்டிக்கொண்டு ஒளிமிக்க படலத்தை உண்டாக்குகிறது; இப் பண்பினுல் காலியம் மேலும் சில பயன் களுக்கு உதவலாம்.

6-15 சேர்மங்கள்

காலியம் தனது சேர்மங்களில் பொதுவாக நேர்மின்னேற்ற முடையதாகவும் மூவினை திறனுடையதாகவும் விளங்குகிறது. இதன் உப்புக்கள் நிறமற்றவை; இவை அலுமினிய உப்புக்களை மிகவும் ஒத்துள்ளன; ஆனுல் கரைசலில் அலுமினிய உப்புக்களை விட அதிக அளவில் நீராற் சிதைவுறுகின்றன.

காலியம், அலுமினியத்தைப்போல, தனது கரைசல்களில் ஏதேனுமொரு பொருள் ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வைக் குறைத்து, அதனுல் நீராற் சிதைவுறு சமநிலையை (hydrolysis equilibrium)க் நிலைக்கும்போது நீரேறிய ஆக்ஸைடு வெண்ணிற வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. டார்ட்டாரிக் அமிலம் காலியத் துடன் அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குவதன் மூலம் இவ்வீழ் படிவாதலுக்குத் தடங்கள் செய்கிறது.

ஈரிணை திறனுடைய காலியத்தின் சேர்மங்களில் $GaCl_2$, $GaBr_2$, Gas, Gase, GaTe ஆகியவை குறிப்பிடத்தக்கனவாகும். GaO இன்னும் தயாரிக்கப்படவில்லை. சல்ஃபைடு, செலினைடு முதலியவை ஓரளவு நிலையானவை. உப்பு-போன்ற வகையைச் (salt-like type) சேர்ந்த காலியம் (II) சேர்மங்கள் நிலையில்லாதவை; இவை எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகின்றன. அல்லது காலியம் (III) சேர்மங்களாகவும் காலியம் உலோகமாகவும் சரிவிகிதச் சிதைவடைகின்றன.

காலியம் (I) சேர்மங்கள் மேலும் குறைந்த நிலைத்தன்மையுடையவை; ஒரு சில சேர்மங்களில் மட்டுமே உளதாயிருத்தல் (existence) மெய்ப்பிக்கப்பட்டுள்ளது. சல்ஃபைடு, Ga_2S, (Bruk & Ortner, 1930) செலீனைடு Ga_2Se (Klemm & von yogel, 1934) ஆகியவை தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன; ஆனல் அவை சாதாரண வெப்பநிலைகளில் சிற்றுதியானவை (metastable).

காலியம் (III), காலியம் (I) சேர்மங்கள் டயா–காந்தத் தன்மையுள்ளவை; நன்கு வரையறுக்கப்பட்ட காலியம் (II) சேர்மங்களும் இத்தன்மையுடையவை; எனவே இவை Ga^{2+} அயனிகளால் ஆனவை அல்ல; ஆனல் Ga-Ga பிணைப்புகளைக் கொண்டவை அல்லது Ga^{+}, Ga^{+++} அயனிகள் விரவப் பெற்றவை எனத் தெரிகிறது.

6-16 காலியம் (III) சேர்மங்கள்

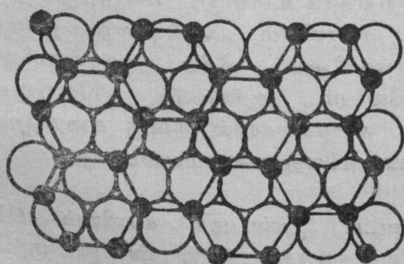
(i) காலியம் (II) குளோரைடு அல்லது காலிக் குளோரைடு $GaCl_3$, காலியத்தைக் குளோரின் அல்லது ஹைட்ரஜன் குளோரைடு ஓட்டத்தில் சூடேற்றித் தயாரிக்கப்படுகிறது. இதன் உருகுநிலை 77·9°, கொதிநிலை 201·3°. இதன் ஆவி அடர்த்தியிலிருந்து வாயுநிலையில் கீழ்க்காணும் சமநிலை இருப்பது தெரியவருகிறது. $Ga_2Cl_6 \rightleftharpoons 2GaCl_3$ உருக்கப்பட்ட $GaCl_3$ ஒரு மின்கடத்தாப் பொருளாகும். காலியம் (III) குளோரைடு நீருடன் சேரும்போது வெப்பத்தை உமிழ்கிறது; இது ஈரக்காற்றில் புகையும்; ஏனெனில் நீராற் சிதைவுறும்போது ஹைட்ரஜன் குளோரைடை உண்டாக்குகிறது. இதன் நீரியக் கரைசல் அமிலப் பண்புடையது; எளிதில் ஹைட்ராக்ஸைடைப் படியச் செய்யும்.

இச்சேர்மம் ஈதரில் எவ்வித சிதைவுமின்றி நன்கு கரைகிறது. இதன் நீரிய ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக் கரைசலிலிருந்து ஈதரைக் கொண்டு பிரித்தெடுக்கலாம். இப்பண்பினைப் பயன்படுத்தி காலியத்தை மற்ற தனிமங்களிலிருந்து பிரிக்க முடிகிறது. (Swift, 1924).

காலியம் (III) குளோரைடு, $AlCl_3$-ஐப் போல, சில கரிம வினைகளில் வினைவேக மாற்றியாகச் செயல் படுகிறது.

(ii) புரோமைடு, $GaBr_3$ அயோடைடு, GaI_3 ஆகியவை குளோரைடை ஒத்த பண்புகளைக் கொண்டுள்ளன. குளோரைடும் புரோமைடும் ஆவி நிலையில் இருபடி மூலக்கூறுக உள்ளன என ஆய்வுகள் புலப்படுத்துகின்றன. Ga–Clபிணைப்புத் தூரம் 2·22 A° Ga—Br=2·38°A). அயோடைடு மூலக்கூறுகள் சிறிதளவே இணைந்துள்ளன. (Ga—I=2.49 A°). நீரற்ற ஃபுளூரைடு GaF_3 நீரிலும் நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்திலும் மிகச் சிறிதளவே கரையும். நீரேறிய காலியம் (III) ஆக்ஸைடை ஹைட்ரோ-புஃளூரிக் அமிலத்தில் கரைத்தால் $GaF_3 . 3H_2O$ கிடைக்கிறது; அது நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் நன்கு கரைகிறது; எனவே இதில் காலியம் அணைவுச் சேர்மம் உண்டாகிறது எனலாம். இக்கரைசலுடன் NH_4F-ஐச் சேர்த்தால் எண்முகப் படிகங்கள், $(NH_4)_3\ [GaF_6]$, கிடைக்கின்றன. $\overset{I}{M_2}\ [GaF_5\ (H_2O)\ ]$ என்னும் வகையைச் சேர்ந்த ஃபுளூரோ-காலேட்டுகள் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன (pugh, 1937).

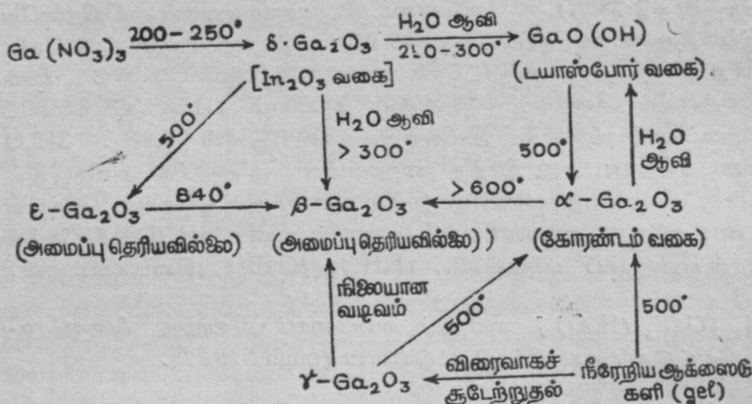
(iii) காலியம் (III) ஆக்ஸைடு, Ga_2O_3, நைட்ரேட்டை அல்லது சல்ஃபேட்டைச் சூடேற்றித் தயாரிக்கப்படுகிறது. இது வெண்ணிறத் தூளாகும். நன்கு சுட்டெரிக்கப்பட்ட ஆக்ஸைடு அமிலங்களிலும் கடுங்காரங்களிலும் குறைவாகக் கரையும். ஆக்ஸைடை ஹைட்ரஜனில் சூடேற்றும் போது அது உலோகமாக ஒடுக்கப்படுகிறது; Ga_2O இடைப்பட்ட பொருளாகக் கிடைக்கிறது.



படம் 36. கோரண்டம் உள்ளமைப்பு

அலுமினாவைப் போல Ga_2O_3 பல-படிக உருவ (Poly morphic) அமைப்புடையது. 600°-க்கு கீழே நிலையாகவுள்ள வடிவம் α-Ga_2O_3, கோரண்டம் (Corundum) அமைப்பைக் கொண்டுள்ளது (படம் 36). உயர்வெப்ப நிலைகளில் நிலையாகவுள்ள

வடிவம், β-Ga_2O_3, சாய்சதுர அல்லது ஒரு சரிவு அச்சுத் தொகுதி அமைப்புடையவை. காலியம் நைட்ரேட்டை குறைந்த வெப்ப நிலையில் சுட்டெரித்தால் ζ-Ga_2O_3 கிடைக்கிறது; இது In_2O_3, Tl_2O_3 ஆகியவற்றைப் போன்ற உள்ளமைப்பு உடையது. இந்த மாற்று வடிவங்களுக்கிடையேயுள்ள தொடர்பு கீழ் வருமாறு குறிப்பிடப்பட்டுள்ளது [Roy, Hill, osborn, 1952]:



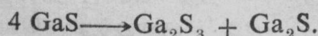
(ii) காலியம் ஆக்ஸைடு நீரேறி அல்லது காலியம் ஹைட்ராக்ஸைடு: காலியம் (III) உப்புக் கரைசல்களின் ஹைட்ரஜன் அயனி அடர்வைக் குறைக்கும் பொருள்கள் வெண்மையான பசை போன்ற வீழ்படிவை உண்டாக்குகின்றன. இவ்வீழ் படிவு X-கதிர்களுக்கு படிக உருவமற்றதாக உள்ளது; மாறுபடும் நீரின் அளவைக் கொண்டுள்ளது. (காலியம் ஆக்ஸைடு நீரேறி, (Ga_2O_3. x. H_2O) அமிலங்களிலும் வீரிய காரங்களிலும் கரைகிறது. இது அலுமினியம் ஆக்ஸைடு நீரேறியைப் போலல்லாது அம்மோனியா கரைசல்களில் நன்கு கரைகிறது; எனவே அதனைவிட அதிகமான அமிலத் தன்மையுடையது.

குறிப்பிட்ட அமைப்புடைய நுண்படிக காலியம் (III) ஹைட்ராக்ஸைடு கார, அமிலக் கரைசல்கள் இரண்டிலுமிருந்தே மெதுவாக வீழ்படிவாக்குதல் மூலம் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது. இது காலியம் மெட்டா-ஹைட்ராக்ஸைடு, Gao (OH), ஆகும்; இது α-Alo(OH) அல்லது டயாஸ்போர் (diaspore) உள்ளமைப் புடையது எனக் காட்டப்பட்டுள்ளது. (Boehm, 1938). இச் சேர்மம் சில நிபந்தனைகளில் நீராவியால் α, ζ-Ga_2O_3 ஆகியவை நீரேற்றம் அடையும்போது உண்டாகிறது.

காலியம் ஹைராக்ஸைடின் காரக் கரைசல்களில் காலேட்டுகள் (gallates) எனப்படும் உப்புக்கள் அடங்கியுள்ளன. காலியம் ஹைட்ராக்ஸைடு, அலுமினியம் ஹைட்ராக்ஸைடைவிட அதிகமான அமிலப் பண்புகளும் குறைவான காரப்பண்புகளும் பெற்றுள்ளது எனலாம்.

(v) காலியம் (III) சல்ஃபைடு, Ga_2S_3, தனிமங்களின் நேரடிச் சேர்க்கையினல் தயாரிக்கப்பட்டது. (Brukl, 1930). இது மஞ்சள் நிறமுடையது; உருகுநிலை சுமார் *1225°*. இது நீராற் சிதைவுற்று H_2S-ஐ வெளிவிடுகிறது.

காலியம் (III) சல்ஃபைடு *800°*-ல் ஹைட்ரஜனுல் காலியம் (II) சல்ஃபைடாக, GaS, ஒடுக்கமடைகிறது. இது மஞ்சள் நிறத் திண்மமாகும்; உருகுநிலை சுமார் *965°*. இது நீரினுல் பாதிக்கப் படுவதில்லை; ஆனுல் உயர்ந்த வெற்றிடத்தில் சூடேற்றப் படும்போது சிதைவுறுகிறது:



$$4\,GaS \longrightarrow Ga_2S_3 + Ga_2S.$$

இவ்வாறு உண்டாகும் காலியம் (I) சல்ஃபைடு கருஞ்சாம்பல் நிறமுடையது; மீண்டும் சூடேற்றினுல் Ga_2S_3, Ga ஆகச் சிதைவடையும்,

(vi) காலியம் சல்ஃபேட், $Ga_2(SO_4)_3$, அதன் கரைசல்களிலிருந்து $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ அமைப்புடைய படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இது நீரில் நன்கு கரையும். இதனைச் சூடேற்றினுல் நீரகற்றம் அடைகிறது. அம்மோனியம் சல்ஃபேட்டுடன் அம்மோனியம் காலியம் படிகாரம், $(NH_4)Ga(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ என்னும் இரட்டை உப்பைத் தருகிறது. படிகாரங்களுடன் ஒத்த வடிவுடைய இரட்டை செலினேட்டு, $CsGa(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$ தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது. (Dennis, 1918).

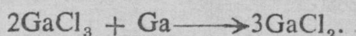
(vii) காலியம் நைட்ரேட், $Ga(NO_3)_3$, அதன் நைட்ரிக் அமிலக் கரைசல்களிலிருந்து *8* நீர் மூலக்கூறுகளைக் கொண்ட படிகங்களாக, $Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$, கிடைக்கிறது. இது நிறமற்ற நீர்க்கும் பட்டகங்களாக உள்ளது. (உ.நி. சுமார் *65°*). நீருடைய உப்பைக் காற்றில் சுமார் *40°*-க்குச் சூடேற்றினுல் நீரற்ற உப்பு, $Ga(NO_3)_3$, கிடைக்கிறது.

(viii) காலியம் நைட்ரைடு, GaN, உலோகத்தை அம்மோனியாவில் *950°*-ல் சூடேற்றினுல் கருஞ்சாம்பல் நிறத் தூளாகக் கிடைக்கிறது. (அடர்த்தி *6.1*). இது பெரும்பாலான அமிலங்

களால் பாதிக்கப்படுவதில்லை; காற்றில் சூடேற்றப்படும்போது மெதுவாக ஆக்஁ஸைடாக, Ga_2O_3, மாற்றப்படுகிறது. (W.C. Johnson, 1932). Gan, InN ஆகியவை அறுகோண உர்ட்ஸைட் (Wurt Zite) உள்ளமைப்பைக் கொண்டுள்ளன.

6-17. காலியம் (II), காலியம் (I) சேர்மங்கள்

(i) காலியம் (II) குளோரைடு, $GaCl_2$, மிகுதியான காலீயத்தைக் குளோரினில் சூடேற்றும்போது அல்லது காலியம் (III) குளோரைடைக் காலியத்துடன் சூடேற்றும்போது உண்டாகிறது.



$$2GaCl_3 + Ga \longrightarrow 3GaCl_2.$$

இது நிறமற்ற படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. (உ.நி. 170.5°) காலியம் (III) குளோரைட் போலல்லாது உருக்கப்பட்டடை–குளோரைடு ஒரு நல்ல மின் கடத்தியாக உள்ளது. 1000°-ல் காலியம் (II) குளோரைடின் ஆவியடர்த்தி $GaCl_2$ என்னும் மூலக் கூறு அமைப்பைக் காட்டுகிறது. குறைந்த வெப்ப நிலைகளில் பலபடி மூலக் கூறுக்ளும் உள்ளன. (Laubengayer & Schirmer, 1940). உயர் வெப்ப நிலைகளில் சிறிதளவு பிரிகையடைகிறது.

இச் சேர்மம் பென்ஸீனில் கரைகிறது; இது நீருடன் தீவிரமாக வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜன் வெளியிடப்படுகிறது.

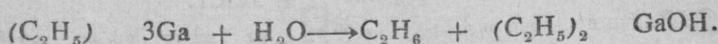
காலியம் (II) புரோமைடு குளோரைடை ஒத்துள்ளது.

(ii) காலியம் (I) ஆக்ஸைடு, GaO, உளதாகும் தன்மைபற்றி நிச்சயமாகத் தெரியவில்லை. Ga_2O_3–ஐ ஹைட்ரஜனில் செஞ்சூட்டு நிலைக்குச் சூடேற்றும்போது இது கிடைத்ததாகக் கூறப்பட்டது. (Dupre, 1878). காலியம், காலியம்(III) ஆக்ஸைடு ஆகியவற்றின் நெருக்கமான கலவையைச் சூடேற்றும்போது இது உண்டாவதாகக் கருதப்படுகிறது. (Brukl, 1931), இச் சேர்மம் கரும் பழுப்பு நிறத் தூளாகும். (அடர்த்தி 4.77). இது உயர் வெற்றிடத்தில் 500°-க்கு மேல் பதங்கமாகிறது; 700°-க்கு மேல் Ga_2O_3 + Ga–ஆகச் சிதைவுறுகிறது. எனினும் X-கதிர் ஆய்வுகளும் Ga-உலோகத்தின் ஆக்ஸிஜனேற்ற வெப்பத்தின் அளவீடு முதலியனவும் இந்த ஆக்ஸைடின் உளதாகும் தன்மையை உறுதிப் படுத்துவனவாக அமையவில்லை. (Klemm & Schnick, 1936].

6-18. அல்க்கைல்களும் அரைல்களும்

(i) காலியம் டிரை–ஈத்தைல் Ga $(C_2H_5)_3$, மெர்க்குரி டை–ஈத்தைல் மீது காலியம் உலோகம் வினைபுரிவதால் உண்டாகிறது. (Dennis, 1332).

$3Hg\ (C_2H_5)_2 + 2Ga \longrightarrow 2Ga\ (C_2H_5)_3 + 3Hg$. இது நிறமற்ற, வெறுக்கத்தக்க மணமுடைய நீர்மமாகும், (கொ. நி 142.8°). இது காற்றில் தீப்பற்றி எரியும்; நீரினால் இது மிக்க வீரியத்துடன் சிதைவுறுகிறது; குறைந்த வெப்ப நிலைகளில் நீருடன் வினைபுரிந்து $(C_2H_5)_2$ GaOH, C_2H_5 Ga $(OH)_2$ ஆகிய காரங்களை அடுத்தடுத்து உண்டாக்குகிறது.



$(C_2H_5)\ \ 3Ga + H_2O \longrightarrow C_2H_6 + (C_2H_5)_2\ GaOH$.

அம்மோனியா, ஈதர் ஆகியவற்றுடன் கூட்டுச் சேர்மங்களான $(C_2H_5)_3$ Ga.NH_3, $(C_2H_5)_3$ Ga.O $(C_2H_5)_2$ ஆகியவை காலியம் டிரை–ஈத்தலைவிட நிலையானவை.

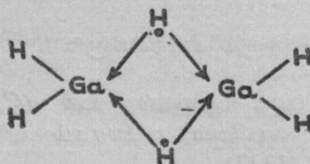
(ii) காலியம் டிரை–மீத்தைல், Ga $(CH_3)_3$ டிரை-ஈத்தலைப் போலவே தயாரிக்கப்படுகிறது.

(iii) காலியம் டிரை-ஃபினைல், Ga $(C_6H_5)_3$, 130°-ல் காலியத்தின் மீது மெர்க்குரி டை-ஃபினைல் வினைபுரியும்போது உண்டாகிறது. (Gilman & Jones, 1940). இச் சேர்மம் பென்ஸாயில் குளோரைடுடன் செயல்படுத்தும்போது எல்லா ஃபினைல் தொகுதிகளும் குளோரினால் பதிலீடு செய்யப்படுகின்றன.

6-19. ஹைட்ரைடுகள்

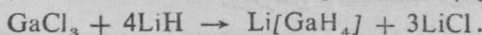
காலியம் டிரை-மீத்தைல் ஆவியையும் ஹைட்ரஜனையும் மின்னிறக்கத்திற்கு உள்ளாக்கும்போது டெட்ரா-மீத்தைல் டை-காலேன் (Tetramethyl gallane), $Ga_2H_2(CH_3)_4$ உண்டாகிறது, இது நிறமற்ற, ஒட்டுந்தன்மையுடைய நீர்மமாகும். இதனை 130°க்குச் சூடேற்றும்போது $Ga(CH_3)_3$, Ga,H_2 ஆகியவைகளாகச் சிதைவுறும். இவ்வினை $Ga(CH_3)_3$, Ga_2H_6 என்ற சரிவிகிதச் சிதைவினைக் குறிக்கிறது எனக் கொள்ளலாம்.

டை-காலேன் (digallane), Ga_2H_6, நிறமற்ற, எளிதில் ஆவியாகும் நீர்மமாகும். இது டை-போரேனைப் போன்ற உள்ளமைப் புடைத்து:



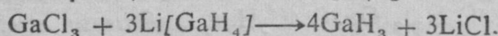
காலியம் டிரை-மீத்தைல்-45°-ல் B_2H_6-உடன் வினை புரிந்து டை-மீத்தைல் காலியம் போரோ-ஹைட்ரைடு, $(CH_3)_2Ga(BH_4)$ உண்டாகிறது. இதன் உருகுநிலை 1·5°, கொதிநிலை 92°.

ஈதர் கரைசலிலுள்ள $GaCl_3$ மீது மிகுதியான லித்தியம் ஹைட்ரைடு வினைபுரியும்போது லித்தியம் காலியம் ஹைட்ரைடு (லித்தியம் காலனேட்), $LiGaH_4$ உண்டாகிறது.



$$GaCl_3 + 4LiH \rightarrow Li[GaH_4] + 3LiCl.$$

இச்சேர்மம் ஈதரிலுள்ள $GaCl_3$-உடன் வினைபுரிந்து காலியம் ஹைட்ரைடின் ஈதர்கரைசலைத் தருகிறது.



$$GaCl_3 + 3Li[GaH_4] \longrightarrow 4GaH_3 + 3LiCl.$$

துவக்கத்தில் ஈதரில் ஒருபடி மூலக்கூருக இருக்கும் விளைபொருள் மெதுவாக பலபடி மூலக்கூருக $[GaH_3]_n$, மாறுகிறது; இத்திண்மம் 140°-க்கு மேல் சிதைவுறும்.

சிதைவுறுதலின்போது முதலில் கிடைப்பது$[GaH]_x$ ஆக இருக்கலாம் என கருதப்படுகிறது: ஏனெனில் 380°க்கு கீழே காலியம் உண்டாவதாகத் தெரியவில்லை. திண்ம நிலையிலுள்ள காலியம் ஹைட்ரைடு நீரினல் பாதிக்கப்படுவதில்லை; ஆனல் நீர்த்த அமிலங்களால் தீவிரமாகச் சிதைவடையும்.

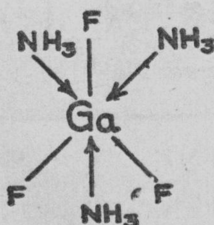
லித்தியம் காலியம் ஹைட்ரைடு ஈதரிலுள்ள $AgClO_4$–உடன் வினைபுரிந்து நிலையற்ற சில்வர் காலனேட், $AgGaH_4$, உண்டாகிறது இது 75°-ல் சிதைவுறுவஃதால் சில்வர் படிகின்றது. தாலியம் காலனேட், $Tl(GaH_4)_3$ மிகக் குறைந்த நிலைத் தன்மையுடையது; $TlCl_3$ ஈதரிலுள்ள $LiGaH_4$ உடன் –115°-ல் வினைபுரியும்போது கரையாத, வெண்ணிறத் திண்மமாக இது உண்டாகிறது. இது –90°-ல் தாலியம், ஹைட்ரஜன், காலியம் ஹைட்ரைடு ஆகியவை களாகச் சிதைவுறுகிறது.

6-20. அணைவுச் சேர்மங்கள்

காலியம் டிரை-மீத்தைலை அம்மோனியாவில் கரைத்தால் காலியம் டிரை மீத்தைலம் மீன், $(CH_3)_3Ga \leftarrow NH_3$, கிடைக்கிறது. Kraus & Toonder, 1933). இது வெண்ணிறப் படிகப் பொருளாகும் (உ.நி. 31°).

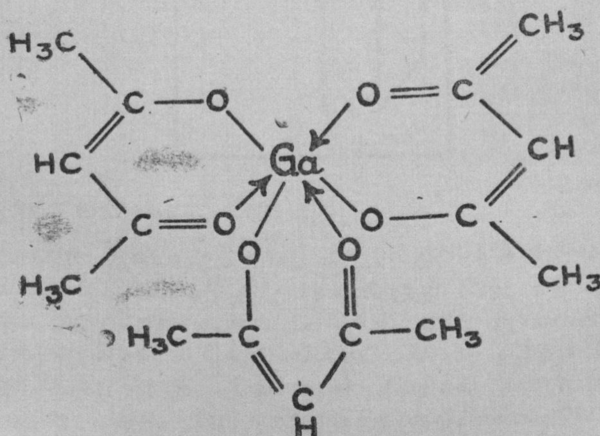
காலியம் (III) குளோரைடு ஈதர் கரைசலிலுள்ள கிரிக்ஞர்டு வினைப்பொருளுடன் வினைபுரிந்து காலியம் டிரை-அல்க்கைல் ஈதரேட்டுகளை, $R_3Ga \leftarrow OEt_2$, உண்டாக்குகின்றன. இவை நீராலும் ஆக்ஸிஜனாலும் எளிதில் சிதைவுறும் நீர்மங்களாகும்.

காலியம் டிரை-குளோரைடு, டிரை-புரோமைடு, டிரை-அயோடைடு அல்லது டிரை-ஃபுளூரைடு அம்மோனியாவுடன் வினைபுரிந்து, திண்ம நிலையிலுள்ள அமீன்களை, $GaF_3.3NH_3$, தருகின்றன.



காலியம் ஃபுளூரைடை ஹைடரோ ஃபுளூரிக் அமிலக்கரைசலிலுள்ள கார உலோக ஃபுளூரைடுகளுடன் சேர்க்கும்போது $M_3GaF_6 \cdot \times H_2O$ என்ற வகைப் சேர்ந்த அணைவுச் சேர்மங்கள் கிடைக்கின்றன. [Li, Na, NH_4-ஆகியவற்றிற்கு $x=O$; K-க்கு *1*; Rb, Cs ஆகியவற்றிற்கு *2*].

$M_3\ [Ga(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ என்னும் வகையைச் சேர்ந்த ஆக்ஸலேட்டோ-சேர்மங்கள் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன. M என்பது Na, K அல்லது NH_4 ஆகும். [Neogi & Dutt, 1938].



காலியம் அசெட்டைல் அசெட்டோனெட், $Ga(CO \cdot C_3H_7 \cdot CO)_3$ கீழ்க்காணும் அமைப்பைப் பெற்றுள்ளது. இது எளிதில் ஆவியாகும் திண்மமாகும். (உ.நி. 194°).

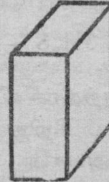
$M_3GaF_6 . x . H_2O$ என்னும் அமைப்புடைய ஃபுளூரோ-காலெட்டுகள் என்பவை கொடுக்கிணைப்புச் சேர்மங்கள் அல்ல; இவற்றில் காலியம் எண்முக ஒருங்கிணைதலில் உள்ளது. (ஒருங்கிணைதல் எண் 6.)

அம்மோனியா, அமீன்கள், ஈதர், ஆல்கஹால்கள், கிட்டோன்கள் போன்ற நடுநிலை வழங்கிகள் $Ga \times_3$-உடன் சேரும் போது நான்முகி அணைவுகள் உண்டாகின்றன.

6 (b). இண்டியம்

(Indium)

அணு எண்	49	114·82	அணு எடை எண்
அடர்த்தி கி./மி.லி.	7·29	3	ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை
உருகு நிலை, —°C	155	1·49	எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
கொதி நிலை, —°C	2100	**In** 5·8	அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்
	இண்டியம்		
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	[Kr] $4d^{10} \cdot 5s^{2} \cdot 5p^{1}$		படிகக் கூட்டமைப்பு



நாற்பட்டை

6-21. வரலாறு

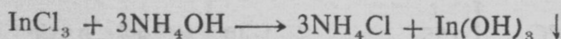
1863-ம் ஆண்டில் ரெய்ச், ரிக்டர் (Reich & Richter) என்பவர்கள் ஸிங்க் பிளெண்டு தாதுக்களிலிருந்து கிடைத்த கசடுகளில் தாலியம் இருக்கிறதா என அறிய (நிற) நிரல் ஆய்வுகள் நடத்தினர் தாலியத்திற்கான கோடுகளுக்குப் பதிலாக ஆழ்ந்த அவுரி-நீல (indigo blue) கோடு, மங்கலான நீலநிறக் கோடு ஆகியவை கிடைத்தன. அவுரி-நீல நிறக் கோடு குறிக்கும் புதிய தனிமத்திற்கு அந்நிறத்தின் பெயரால் இண்டியம் எனப் பெயரிட்டனர்.

6-22. தோற்றம்

இண்டியம் தனிநிலையில் தோன்றுவதில்லை; எனினும் நுண்ணளவுகளில் இது பரவலாகக் காணப்படுகிறது. ஸிங் பிளெண்டு தாதுக்களில் 0·1% வரை இண்டியம் உள்ளது; சில வேளைகளில் இது காலியத்துடன் இணைந்தும் காணப்படும். சிடரைட் போன்ற அயர்ன் தாதுக்களிலும், மற்றும் மாங்கனீஸ், டின் தாதுக்களிலும் இண்டியம் 2·8% வரை இருக்கலலம்.

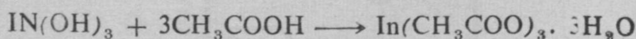
6-23. பிரித்தெடுத்தல்

(i) ரெய்ச், ரிக்டர் முறை: பொடியாக்கப்பட்ட ஸிங்க்-பிளெண்டு தாதுக்களை நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, பின்னர் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைச் செலுத்தி காப்பர், லெட், ஆர்சனிக், டின், காட்மியம் போன்ற உலோகங்கள் நீக்கப்படுகின்றன. வடிநீருடன் மிகுதியான அம்மோனியாவைச் சேர்த்து இண்டியம் வீழ்படிவாக்கப்படுகிறது. அம்மோனியாவுடன் வீழ்படிவாக்குதலை பல முறைகள் கையாண்டு வடிகட்ட வேண்டும்.

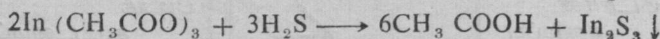


$$InCl_3 + 3NH_4OH \longrightarrow 3NH_4Cl + In(OH)_3 \downarrow$$

வீழ்படிவை நன்கு கழுவிய பின்னர் அசெட்டிக் அமிலத்தில் கரைக்க வேண்டும். கரைசல் வழியே ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைச் செலுத்தினுல் இண்டியம் சல்ஃபைடு வீழ்படிவாகிறது. (அயர்ன், ஸிங்க், மாங்கனீஸ் சல்ஃபைடுகளும் உடனிருக்கும்)

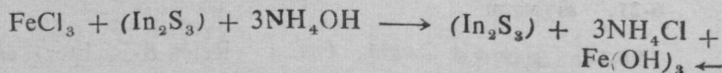


$$IN(OH)_3 + 3CH_3COOH \longrightarrow In(CH_3COO)_3 . 3H_2O$$

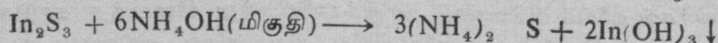


$$2In\,(CH_3COO)_3 + 3H_2S \longrightarrow 6CH_3\,COOH + In_2S_3 \downarrow$$

அயர்னை அகற்றுவதற்காக வீழ்படிவை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, சிறிது நைட்ரிக் அமிலமும் சேர்க்க வேண்டும். இதனுல் அயர்ன் ஃபெர்ரிக் ஹைட்ராக்ஸைடாக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகிறது. அயர்னை அகற்றிய பிறகு மிகுதியான அம்மோனியாவைச் சேர்த்து இண்டியம் ஹைட்ராக்ஸைடாக வீழ்படிவாக்கப்படுகிறது.



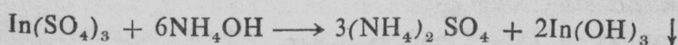
$$FeCl_3 + (In_2S_3) + 3NH_4OH \longrightarrow (In_2S_3) + 3NH_4Cl + Fe(OH)_3 \leftarrow$$



$$In_2S_3 + 6NH_4OH(\text{மிகுதி}) \longrightarrow 3(NH_4)_2\ S + 2In(OH)_3 \downarrow$$

(2) விங்க்ளர் முறை (**winkler's method**): இண்டியத்தைக் கொண்டுள்ள ஸிங்க் உலோகத்தை முழுவதையும் கரைப்பதற்கு தேவையானதை விடக் குறைவான அளவு சல்ஃபியூரிக் அமிலத்

துடன் வினைப்படுத்த வேண்டும். சில நாட்கள் நிற்க வைத்த பின்னர் லெட், காப்பர், டின், ஆர்சனிக், அயர்ன், இண்டியம் ஆகியவை அடங்கிய கடற்பஞ்சு போன்ற பொருள் படிந்திருக்கும். இதனைச் சேகரித்து, நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, பின்னர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து ஆவியாக்க வேண்டும். லெட் சல்ஃபேட் வீழ்படிவாகிறது. முடிவில் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடைக் கொண்டு இண்டியம் வீழ்படிவாக்கப்படுகிறது.



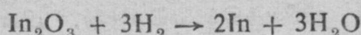
$$In(SO_4)_3 + 6NH_4OH \longrightarrow 3(NH_4)_2 SO_4 + 2In(OH)_3 \downarrow$$

இவ்வீழ்படிவைச் சிறிதளவு ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, கரைசலை அனேகமாக நடுநிலையானதாக்கிக் கொள்ள வேண்டும்; மிகுதியான சோடியம் பை-சல்ஃபைட்டுடன் கொதிக்க வைக்கும்போது இண்டியத்தின் உப்புமூல சல்ஃபைட், $In_2(SO_3)_3 \cdot In_2(OH)_6 \cdot 5H_2O$, உண்டாகிறது. இதனைச் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடைக் கொண்டு வீழ்படிவாக்கலாம்.

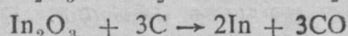
(3) அயர்னிலிருந்து இண்டியத்தைப் பிரித்தல்: அயர்ன், ஸிங்க், இண்டியம் ஆகியவை சேர்ந்த கலவையை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, அதனுடன் அம்மோனியம் குளோரைடு கரைசலைச் சேர்த்து, பின்னர் அம்மோனியாவைக் கொண்டு வீழ்படிவாக்க வேண்டும். இம்முறையை மூன்று, நான்கு தடவைகள் கையாண்டு ஸிங்க்கை அகற்றி விடலாம். இக்கரைசலுடன் ஹைட்ரோ குளோரிக்-அமிலத்தைச் சேர்த்து, பின்னர், மிகுதியான பொட்டாசியம்-தயோ சயனேட்டுடன் வினைப்படுத்த வேண்டும். இக் கலவையுடன ஈதரைச் சேர்த்து பிரித்தெடுக்கும்போது ஃபொரிக் தயோ சயனேட்டும் அகற்றப் படுகிறது. நீரியக் கரைசலுடன் அம்மோனியாவைச் சேர்த்தால் இண்டியம் ஹைட்ராக்ஸைடு வீழ்படிவாகப் பிரிகிறது.

(4) இண்டியத்தை அயர்ன், அலுமினியம் ஆகியவற்றிலிருந்து பிரித்தல்: கலவையிலுள்ள இம்மூன்று உலோகங்களையும் அவற்றின் நீரற்ற குளோரைடுகளாக மாற்றி ஆல்காஹாலில் கரைக்க வேண்டும். இந்த ஆல்காஹாலிக் கரைசலுடன் பிரிடினைச் சேர்க்கும்போது இண்டியம் பிரிடின் குளோரைடு, $InCl_3$, $3C_5H_5N$, வீழ்படிவாகிறது. அயர்ன், அலுமினியம் குளோரைடுகள் கரைசலில் தங்கி விடுகின்றன.

உலோகவியல்: *(1)* இண்டியம் ஆக்ஸைடை ஹைட்ரஜன் ஓட்டத்தில் அல்லது கார்பனுடன் சேர்த்து சூடேற்றி உலோகமாக ஒடுக்கலாம்.



$$In_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2In + 3H_2O$$



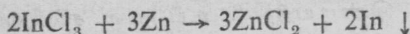
$$In_2O_3 + 3C \rightarrow 2In + 3CO$$

(2) உலர் சோடியம் குளோரைடு அடுக்கின் கீழேயுள்ள சோடியம் உலோகத்துடன் இண்டியம் ஆக்ஸைடைச் சூடேற்றினால் உலோகம் கிடைக்கிறது:



$$2In_2O_3 + 6Na \rightarrow 3Na_2O_2 + 4In$$

(3) இண்டியம் உப்பின் அமிலக் கரைசலுடன் ஸிங்க் சீவல் களைச் (Shavings) சேர்த்தால் இண்டியம் வீழ்படிவாகக் கிடைக் கிறது.



$$2InCl_3 + 3Zn \rightarrow 3ZnCl_2 + 2In \downarrow$$

(4) மின்பகுப்பு: இண்டியம் குளோரைடு (அல்லது சல்ஃபேட்) கரைசலை பிரிடின், ஹைட்ராக்ஸைலமின் அல்லது ஃபார்மிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் மின்னாற் பகுத்து இண்டியத்தைப் பெற லாம் (Dennis & Geer). ஆக்ஸலேட்டுகளின் முன்னிலையில் மின்னால் வீழ்படிவாக்குதல் முழுமையடைகிறது. அசெட்டேட் இருப்பின் படிவாகும் உலோகம் கடற்பஞ்சுபோல இருக்கும்.

6–24. பண்புகள்

இயற்பியல் பண்புகள்: இண்டியம் வெள்ளி போன்ற வெண்ணிற உலோகமாகும். மின்பகுப்பு முறையில் படிவாகும் உலோகம் கனசதுர வகையைச் சேர்ந்த எண்முகப்படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இப்படிகங்கள் காலியம், இண்டியம் ஆகிய வற்றுடன் ஒத்தவடிவுடையனவாகும். இதனை உருக்கும்போது பருமனில் குறிப்பிடத்தக்க மாற்றம் தெரிவதில்லை. இது லெட்டை விட மென்மையானது. இதனைக் கொண்டு தாளின்மீது கோடு போட முடியும். இவ்வுலோகம் எளிதில் கம்பியாக நீட்டப்படும் தன்மையுடையது. மிக மெல்லிய உலோகத்தாள்களை (foils) தயாரிக்க முடியும்.

வேதிப்பண்புகள்: *(1)* இவ்வுலோகம் சாதாரண வெப்ப நிலைகளில் நிலையானது, காற்றில் தனது பளபளப்பை இழப்பதில்லை. *(2)* இதன் உருகுநிலைக்குச் சற்று அதிகமாகச் சூடேற்றும்போதும் பளபளப்பு குன்றுவதில்லை. ஆனால் உயர்வெப்ப நிலைக்கு சூடேற்றப் படும்போது மோனாக்ஸைடு. InO மெல்லிய படலமாகப் படிகிறது. காற்றில் அல்லது ஆக்ஸிஜனில் செஞ்சூட்டு நிலைக்கு சூடேற்றும்

போது நீலச்சுடருடன் எரிந்து டிரையாக்ஸைடைத் In_2O_3 தருகிறது. (3) இண்டியம் ஹைட்ரஜனை உட்கவரும் (Occlude) தன்மையுடையது; இதனை வெற்றிடத்தில் சூடேற்றும்போது உட்கவரப்பட்ட ஹைட்ரஜனை வெளியிடுகிறது. ஆனால் இண்டியம் ஹைட்ரைடு ஏதும் இதுவரை கண்டுபிடிக்கப் படவில்லை. (4) இண்டியம் ஹாலஜன்களுடன் நேரடியாகச் சேர்ந்து ஹாலைடுகளைத் தருகிறது. இவ்வுலோகத்தைச் சல்ஃபருடன் சூடேற்றும்போது வெண்சுடருடன் எரிந்து சேர்க்கை நிகழ்கிறது. (5) இண்டியம் நீர்த்த கனிம அமிலங்களில் மெதுவாகவும், சூடேற்றினால் விரைவாகவும் கரைந்து ஹைட்ரஜனை வெளியிடுகிறது.


$$2In + 6HCl \longrightarrow 2InCl_3 + 3H_2$$

அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியும்போது நீரற்ற இண்டியம் சல்ஃபேடு, $In_2(SO_4)_3$, கிடைக்கிறது; ஹைட்ரஜன் வெளியிடப்படுகிறது. இண்டியம் ஆக்ஸாலிக் அமிலக் கரைசலில் கரைகிறது. ஆனால் அசெட்டிக் அமிலத்தில் கரைவதில்லை. (6) இண்டியம் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடினால் தாக்கப் படுவதில்லை. இண்டியம் உப்புக் கரைசலை சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் அல்லது அம்மோனியாவுடன் வினைப்படுத்தும்போது, இண்டியம் ஹைட்ராக்ஸைடு, $In(OH)_3$, வெண்ணிறப்படிவாகிறது. (7) சோடியம், காலியம், கோல்டு, பிளாட்டினம், டின், லெட் ஆகியவற்றுடன் இண்டியம் எளிதில் உலோகக் கலவைகளை உண்டாக்குகிறது.

6-25. பயன்கள்

இண்டியம் மிக அரிதாகவே கிடைப்பதால் தொழிலியலில் முக்கிய பயன்களுடையதாக இல்லை. இண்டியத்தின் குறிப்பிடத் தக்க இரு பண்புகள்: (1) அது குறைந்த உருகுநிலையும் உயர்ந்த கொதிநிலையும் கொண்டிருப்பது, (2) எத்தனிமத்துடன் இது சேர்க்கப்படுகிறதோ அதனுடைய கடினத் தன்மையையும் மேற்பரப்பின் நிலைத்தன்மையையும் அதிகரிக்கச் செய்வது. எனவே இண்டியத்தின் கலவைகள் பயன் மிக்கவையாக விளங்குகின்றன. இக்கலவைகள் அரிமானத்தையும், தேய்மானத்தையும் அதிக அளவில் தடுப்பனவாகும். இண்டியத்தின் கலவைகள் அணிகலன் செய்வதிலும் (jewellery) பல் மருத்துவத்திலும் பயன்படுகின்றன. 0·5–5% வரை இவ்வுலோகத்தைச் சேர்ப்பதால் கோல்டு, சில்வர், காப்பர், போன்றவற்றின் நிறம், நீடித்திருக்கும் நிலை, உருகும்

நிலை ஆகியவை மேம்பாடடைகின்றன. இண்டியம் முக்கியமாக முலாம் பூசும் தொழிலில் பயன்மிக்கதாக விளங்கும்; முலாம் பூசுதலுக்குப் பின்னர் குறைந்த வெப்பநிலை செயற்பாட்டிலேயே இதனை ஊடுருவச் செய்யமுடிவது இதற்குறிய சிறப்பு நன்மை யாகும். இண்டியம் சேர்மங்கள் கண்ணுடிக்கு நிறமூட்டவும் (வெளிர் மஞ்சள், ஆழ்ந்த மஞ்சள் முதலிய வண்ணங்கள்), பெயிண்டுகளிலும், கிளர்ஒளி-தரு விளக்குகளிலும் பயன்படு கின்றன.

6–26. இண்டியத்தின் சேர்மங்கள்

இண்டியம் தனது சேர்மங்களில் பெரும்பாலும் மூவிணை திறனுடையதாக உள்ளது; எனினும் சில சேர்மங்களில், குறிப் பாக ஹாலஜன்கள், S Se ஆகியவற்றுடன் ஈரிணைதிறன், ஓரிணை திறன் கொண்டதாகச் செயல்படுகிறது. குறைந்த இணைதிறன் நிலைகளைக் கொண்ட சேர்மங்களின் சிறப்பான பண்பு அவை நீரியக் கரைசலில் இண்டியம் (III) சேர்மமாகவும், தனி உலோக மாகவும் சரிவிகிதச் சிதைவு அடைவதாகும்.

பெரும்பாலான இண்டியம் (III) உப்புக்கள் நிறமற்றவை, சாதாரண அமிலங்களிலிருந்து பெறப்படும் உப்புக்கள் நீரில் கரைவனவாகும். இவை கரைசலில் குறிப்பிடத்தக்க அளவு நீராற் சிதைவடைகின்றன. மிகுதியான ஹைட்ராக்ஸைல் அயனி களுடன் நேர் அயனியில் இண்டியத்தைக் கொண்டுள்ள ஆக்ஸி உப்புக்கள் (இண்டேட்டுகள்) உண்டாகின்றன. இண்டியம் அமிலச் சேர்மங்களையும் உண்டாக்கும்; எனினும் இண்டியம் நீரியக் கரைசலில் அம்மோனியத்துடன் அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குவதில்லை. ஆல்காஹால் கரைசலிலிருந்து இண்டியம் குளோரைடின் கூட்டுச் சேர்மம் $InCl_3 \cdot 3C_5H_5N$ தயாரிக்கப்பட் டுள்ளது.

பொதுவாக, இண்டியம் (I), இண்டியம் (II) சேர்மங்கள் அவற்றையொத்த காலியத்தின் சேர்மங்களைவிட மிக்க நிலை யானவை. இண்டியம் (II) சேர்மங்கள் இண்டியம் (I), இண்டியம் (III) சேர்மங்களைப் போல டயா–காந்தத் தன்மையுடையவை. எனவே இவை In^{3+}, In^{+} அயனிகளால் ஆக்கப்பட்டவை. உண்மையான ஈரிணைதிறனுடைய இண்டியத்தைக் கொண்டவை அல்ல எனலாம்.

இண்டியத்தின் சேர்மங்கள்

சேர்மம்	உருகு நிலை	நிறம்	சேர்மம்	உருகு நிலை	நிறம்	சேர்மம்	உருகு நிலை	நிறம்
InF_3	1170°	நிறமற்றது	InF_2	—	நிறமற்மது	Incl	225	மஞ்சள், ஆழ்ந்தசிவப்பு கருஞ்சிவப்பு உருக்கப்பட்டது
$InCl_3$	586°	நிறமற்றது மஞ்சள், உருக்கியது	$Incl_2$	235°	நிறமற்றது மஞ்சள் கலந்த பழுப்பு, உருக்கியது			
$InBr_3$	436°	நிறமற்றது இளம்பழுப்பு உருக்கியது	$InBr_2$	—	நிறமற்றது கருமஞ்சள் உருக்கியது	InBr		கருஞ்சிவப்பு ஆழ்ந்த சிவப்பு உருக்கப்பட்டது
InI_3	210°	மஞ்சள் கரும்பழுப்பு உருக்கியது	InI_2	—	——	InI	—	——
In_2O_3	—	மஞ்சள்				In_2O	—	கறுப்பு
In_2S_3	1050°	மஞ்சள் சிவப்பு	InS	692°	ஒயின் சிவப்பு	In_2S	653°	கறும் பழுப்பு

6–27. இண்டியம் (III) சேர்மங்கள்

(i) இண்டியம் (III) குளோரைடு, $InCl_3$: இண்டியம் உலோகத்தைக் குளோரினில் எரித்து அல்லது இண்டியம் ஆக்ஸைடு, கரி சேர்ந்த கலவையைக் குளோரினில் சூடேற்றி தயாரிக்கப் படுகிறது. இது வெண்ணிறப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இது எளிதில் பதங்கமாகும். (2. நி.586°) சுமார் 800°-ல் ஆவி அடர்த்தி இதன் வாய்பாடு $InCl_3$-க்கு ஒத்துள்ளது. இது நீரில் கரையும்போது அதிக அளவு வெப்பத்தை வெளியிடுகிறது. இது நீரில் மிகுதியாக நீராற் சிதைவுறுகிறது. கரைசலிலிருந்து $InCl_3 \cdot 4H_2O$ படிகங்களைப் பெறலாம். கார உலோக குளோரைடுகளுடன் இரட்டை உப்புகளைத் தருகிறது. எ–டு $(NH_4)_2 InCl_5 . H_2O$; $K_3InCl_6 : \frac{3}{2}H_2O$ கரிம உப்பு மூலங்களின் குளோரைடுகளுடனும் அணைவு உப்புக்களை (இண்டேட்டுகளை) உண்டாக்குகிறது. $[CH_3NH_3]\ InCl_7$; $[C_9H_7NH]\ InCl_7$

(க்யுனோலினியம் ஹெப்டா–குளோரோ இண்டேட்)

இண்டியம் (III) புரோமைடு, $InBr_3$, (அடர்த்தி 4·75) இண்டியம் (III) அயோடைடு (அடர்த்தி 4.68) இரண்டும் டிரை-குளோரைடையே ஒத்துள்ளன. InI_3-ல் சிவப்பு, மஞ்சள் வடிவங்கள் உள்ளன.

(iii) இண்டியம் (III) ஃபுளூரைடு, InF_3: நீரற்ற நிலையில் ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடில் In_2O_3–ஐச் சூடேற்றித் தயாரிக்கப் படுகிறது (klemm 1936) இதன் அடர்த்தி 4·39 உருகுநிலை 1170°. இது காலியம் (III) ஃபுளூரைடைப் போல எளிதில் ஆவியாவதில்லை இது நீரில் சுமாராகக் கரையும். அம்மோனியம் ஃபுளூரைடுடன், InF_3, இரட்டை உப்பை, $(NH_4)_3\ InF_6$ தருகிறது இதனைச் சூடேற்றினால் இண்டியம் நைட்ரைடாக, InN, சிதைவடைகிறது. நைட்ரைடு GaN-ஐப் போல உர்ட்ஸைட் உள்ளமைப்புடையது. சோடியம் ஃபுளூரோ இண்டேட், $NaInF_6$, தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது; இதன் கரைதிறன் 100 கி. நீரில் 9.1 கி. ஆகும்.

(iv) இண்டியம் (III) ஆக்ஸைடு In_2O_3: இண்டியத்தின் சல்ஃபேட், நைட்ரேட் அல்லது ஹைட்ராக்ஸைடைச் சுட்டெரித்து தயாரிக்கப்படுகிறது. இது மஞ்சள் நிறத்தூளாகும் (அடர்த்தி 7·28). இது அமிலங்களில் கரையும். ஆனால் கார உலோக ஹைட்ராக்ஸைடுகளிலும் அம்மோனியாவிலும் கரையாது. இதனைத் தொடர்ந்து சூடேற்றினால் படிக உருவில் கிடைக்கிறது. இதனை ஹைட்ரஜனில் அல்லது உலர் அம்மோனியா வாயுவில் 300°-க்குக் சூடேற்றி உலோகமாக ஒடுக்கலாம்.

(v) இண்டியம் ஆக்ஸைடு நீரேறி, $In_2O_3.xH_2O$: இண்டியம் உப்புக் கரைசல்களிலிருந்து கார உலோக ஹைட்ராக்ஸைடுகள் அல்லது அம்மோனியாவைச் சேர்ப்பதன் மூலம் வீழ்படிவாக்க லாம். இது வெண்ணிறமான, பசை போன்ற வீழபடிவாகக் கிடைக்கிறது. இந்த ஆக்ஸைடு நீரேறி அம்மோனியா கரைசலில் கரையாது; ஆனல் அம்மோனியாவை அல்லது தூயநீரைச் சேர்த்து கூழ் கரைசலாக்கலாம். (Peptized) ஆக்ஸைடு நீரேறி அமிலங்களில் எளிதாக கரைகிறது. மிகுதியான காரங்களில் கரைகிறது. இது ஈரியல்புடையது போல செயல்படுகிறது.

(vi) இண்டியம் நைட்ரேட், $In(NO_3)_3$. மிகுதியான நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்த ஆக்ஸைடு நீரேறியின் கரைசல்களிலிருந்து தயாரிக்கப்படுகிறது. இது நிறமற்ற நீண்டபட்டகங்களாக அல்லது ஊசிகளாகக் கிடைக்கிறது. இதன் அமைப்பு $In(NO_3)_3 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ ஆகும்.

(vii) இண்டியம் சல்ஃபேட், $In_2(SO_4)_3$, இண்டியம் உப்புக்களின் நீர்த்த சல்ஃபியூரிக் அமிலக் கரைசல்களிலிருந்து படிகங்களாகப் பெறப்படுகிறது. வெப்பநிலையைப் பொருத்து இதில் 6 அல்லது 12 படிகநீர் மூலக்கூறுகள் இருக்கும்.

இண்டியம், இண்டியம் ஆக்ஸைடு அல்லது ஆக்ஸைடு நீரேறி யின் சல்ஃபியூரிக் அமிலக் கரைசல்களை ஆவியாக்கி அடர்ப்பிக்கும் போது $HIn(SO_4)_2 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$ என்ற சேர்மம் படிகமாகிறது. இதனைப் பயன்படுத்தி இண்டியத்தை மாசுகளிலிருந்து, குறிப்பாக அயர்ன், டின் ஆகியவற்றிலிருந்து விடுவிக்க முடிகிறது (Ensslin). இண்டியம் சல்ஃபேட் கார உலோக சல்ஃபேட்டுகளுடன் இரட்டை உப்புக்களைத் தருகிறது. எ-டு: $(NH_4)\ In\ (SO_4)_2\ 4H_2O$. 36°-க்கு கீழே படிகார வகையைச் சேர்ந்த படிகங்கள், $(NH_4)\ (InSO_4)_2 \cdot 12H_2O$ கிடைக்கின்றன. ருபீடியமும், சீஸியமும் இண்டியத்துடன் படிகாரங்களைத் தருகின்றன; ஆனல் சோடியமும் பொட்டாசிய மும் நான்கு-நீரேறிகளை (tetra-hydrates) மட்டுமே உண்டாக்கு கின்றன.

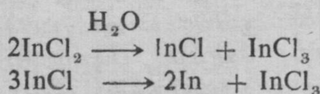
(viii) இண்டியம் (III) சல்ஃபைடு, In_2S_3 : இண்டிய உப்புக் களின் அமிலக்கரைசல்களின் வழியே ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைச் செலுத்தி மஞ்சள் நிற இண்டியம் சல்ஃபைடை வீழ்படிகவாகப் பெறலாம்: இது நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரையும். சல்ஃபைடை நீர்த்த அமிலங்களில் கரைத்தால் செங்கல் சிவப்புநிற வடிவமாக மாறுகிறது. இது நைட்ரிக் அமிலத்தில் குறைவாகவே கரையும். இண்டியத்தையும், சல்ஃபரையும் சேர்த்து உருக்கும்போது சின்ன

பார்-போன்ற சிவப்பான சல்ஃபைடு கிடைக்கிறது. இண்டியம் சல்ஃபடின் இரண்டு மாற்றுவடிவங்களும் (α-In_2S_3, β-In_2S_3) γ-Al_2O_3, γ'-Al_2O_3-களைப் போலவே வேறுபடுகின்றன. α-In_2S_3 300°-க்கு மேல் ஒருவழிப் புறமாற்றமடைந்து (mono-tropically) β-In_2S_3 ஆக மாறுகிறது.

In_2Se_3, In_2Te_3 ஆகிய சேர்மங்களை இண்டியத்தை செலீனியத்துடனும் டெல்லூரியத்துடனும் உருக்கித் தயாரிக்கலாம். செலினைடு சிக்கலான படிக உள்ளமைப்புடையது; கிராஃபைட்டைப் போல மென்மையானது. டெல்லூரைடு கடினமானது, நொறுங்கும் இயல்புடையது; இது Ga_2S_3, Ga_2Se_3 Ga_2Te_3 போன்ற படிக அமைப்பைக் கொண்டுள்ளது.

6-28. இண்டியம்(II) இண்டியம் (I) சேர்மங்கள்

இண்டியம் (II) குளோரைடு: 200°-ல் இண்டியத்தை ஹைட்ரஜன் குளோரைடில் சூடேற்றினால் $InCl_2$ பழுப்பு நிற நீர்மமாகக் கிடைக்கிறது; இது நிறமற்ற படிகங்களாகிறது. (அடர்த்தி=3·64; உருகுநிலை 235°). இச்சேர்மம் நீரினால் சரிவிகிதச் சிதைவுற்று $InCl_3$, In ஆக மாறுகிறது. இடமாற்றம் இரண்டு நிலைகளில் நிகழ்கிறது.



$$2InCl_2 \xrightarrow{H_2O} InCl + InCl_3$$
$$3InCl \longrightarrow 2In + InCl_3$$

இண்டியம் (II) புரோமைடு சிதைவுறும்போது இண்டியம் (I) உப்பு கிடைக்கும் முதல் நிலையிலேயே வினை நின்றுவிடும்.

திண்ம $InCl_2$, $SmCl_2$-உடன் ஒத்த வடிவுள்ளது. இது டயா-காந்தத்தன்மையுடையது. ஆனால் In^{2+} அயனிகளைக் கொண்டுள்ள சேர்மம் பாரா-காந்த இயல்புடையதாக இருக்க வேண்டும் எனவே இச்சேர்மத்திற்கு $\overset{I}{In}\left[\overset{III}{In}\ Cl_4\right]$ என்ற வாய்பாடு தரப் பட்டுள்ளது. (Aiken, Haley & Terrey 1936); இதன் படிகக் கூட்டமைப்பில் எதிர் அயனிகளின், இருப்பிடத்தில் In^+, In^{3+} ஆகியவை உள்ளன. எனினும் $InCl_2$-ன் படிக உள்ளமைப்பு தெளிவாக்கப்படவில்லை.

(ii) இண்டியம் (I) குளோரைடு InCl: இண்டியம் டிரை, குளோரைடு ஆவியை சூடேற்றப்பட்ட இண்டியத்தின் மீது செலுத்தி தயாரிக்கப்படுகிறது. இது ஆழ்ந்த சிவப்பு நிறமுள்ள நீர்மமாகும். இதனைச் சிவப்பு நிறத் திண்மமாக்கலாம் (உ.நி. 225°) InCl நீரினால் உடனடியாகச் சிதைவுற்று இண்டியம் (III) குளோரைடையும் உலோகத்தையும் தருகிறது.

(iii) இண்டியம் (II) ஃபுளூரைடு, InF_2, டிரை–ஃபுளூரைடை ஹைட்ரஜனில் சூடேற்றித் தயாரிக்கப்படுகிறது (klemm 1936). இது நிறமற்றது; ஆனால் ஈரக்காற்றில் படிப்படியாக சாம்பல் நிறமாக மாறுகிறது. நீரினால் இது $InF_3 + 2In$ ஆக சிதைவடைவதே இதற்கு காரணமாகும்.

(iv) இண்டியம் (II) ஆக்ஸைடு InO: In_2O_3–ஐ வெற்றிடத்தில் சூடேற்றும்போது அதன் மேற்பரப்பு வெண்மையாக மாறுகிறது; மோனாக்ஸைடு, InO, அதன் மீது படிவதே இதற்கு காரணமெனக் கருதப்படுகிறது (Thiel 1928).

(v) இண்டியம் (I) ஆக்ஸைடு In_2O: In_2O_3–ஐ 400°-க்கு கீழே ஹைட்ரஜனில் சூடேற்றும்போது இச்சேர்மம் உண்டாகிறது. In_2O_3 உயர்ந்த வெற்றிடத்தில் வெப்பச் சிதைவுக்கு ஆளாகும் போது இது கிடைக்கிறது. கருவியின் குளிர்ந்த பாகங்களில் படியும்போது மஞ்சள் நிற அடுக்காகவும், தடிப்பானதாகப் படியும்போது கருமையான, நொறுங்கும் இயல்புடைய படிவாகவும் படிகிறது. இச்சேர்மம் நீரினால் தாக்கப்படுவதில்லை; ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரைந்து ஹைட்ரஜனை வெளியிடுகிறது. இதனைக் காற்றில் சூடேற்றும்போது In_2O_3-ஆக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகிறது.

(vi) இண்டியம் (II) சல்ஃபைடு, InS: தனிமங்களை ஏற்ற விகிதத்தில் எடுத்துக்கொண்டு சூடேற்றி பெறப்படுகிறது. இது ஒயின்-சிவப்பு நிறமுடைய சேர்மமாகும். (அடர்த்தி 5·18) வெற்றிடத்தில் 850°-க்குச் சூடேற்றும்போது In_2S,S ஆக சிதைவடைகிறது.

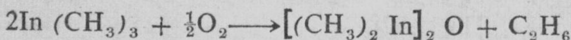
(vii) இண்டியம் (I) சல்ஃபைடு, In_2S: இண்டியம் (III) சல்ஃபைடை ஹைட்ரஜனில் சூடேற்றும்போது கறுப்புநிறத் தூளாகக் கிடைக்கிறது. இதனை உயர் வெப்ப நிலைகளில் ஹைட்ரஜனில் பதங்கமாக்கும்போது மஞ்சள்நிறப் படிகங்களாகப் படிகிறது. இம்முறை மூலம் தூய சேர்மத்தைப் பெறமுடிவதில்லை. காரணம் $In_2S_3 + 2H_2 \rightleftharpoons In_2S + 2H_2S$ என்னும் வினை மீள்

வினையாகும். எனவே இண்டியம் உலோகத்தைத் தேவையான அளவு சல்ஃபருடன் சூடேற்றித் தயாரிப்பது சிறந்த முறையாகும். இண்டியம் (I) சல்ஃபைடு தோற்றப் பொலிவிலும் பண்புகளிலும் இண்டியம் (I) ஆக்ஸைடை ஒத்துள்ளது. இது நீர்த்த அமிலங்களுடன் சிதைவுற்று, சிவப்புநிற In_2S_3 படிவைத் தருகிறது.

இண்டியம் (I) செலினேடு Jn_2Se, டெலுரைடு, Jn_2Te முதலியனவும் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன.

6–29. அல்க்கைல்கள்

இண்டியம் டிரை-மீத்தைல் $In(CH_3)_3$, மெர்க்குரி டை-ஈத்தைல் மீது இண்டியம் உலோகம் வினைபுரிந்து உண்டாகிறது. (Dennis 1934). இது நிறமற்ற படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது; கரிமக் கரைப்பான்களில் எளிதில் கரையும். இது காற்றில் நிலையானதல்ல; உலர் ஆக்ஸிஜனுடன் வினைபுரிகிறது.



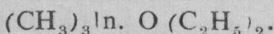
$$2In(CH_3)_3 + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow [(CH_3)_2 In]_2 O + C_2H_6$$

நீருடன் வினை புரியும்போது இரண்டு மீத்தைல் தொகுதிகள் மீத்தேனாக அகற்றப்படுகின்றன.



$$(CH_3)_3In + 2 \cdot HOH \longrightarrow CH_3In(OH)_2 + 2CH_4$$

நீர்த்த அமிலங்களுடன் வினைபுரியும்போது மூன்று மீத்தைல் தொகுதிகளும் நீங்குகின்றன. ஈதருடன் இண்டியம் டிரை-மீத்தைல் கூட்டுச் சேர்மத்தைத் தருகிறது.



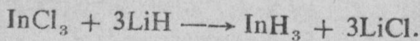
$$(CH_3)_3In.\ O(C_2H_5)_2.$$

(ii) இண்டியம் டிரை-ஈத்தைல், $In(C_2H_5)_3$, இண்டியம் டிரை-புரோப்பைல், $In(C_3H_7)_3$ ஆகியவை ஈதருடன் கூட்டுச் சேர்மத்தை உண்டாக்குவதில்லை. டை-ஃபினைல், இண்டியம் புரோமைடு, $(C_6H_5)_2InBr$ என்னும் ஒரே ஒரு அரைல் சேர்மம் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது. இது நிறமற்ற சாய்சதுரப் பட்டகங்களாகக் கிடைக்கிறது.

(iii) இண்டியம் டிரை-மீத்தாக்ஸைடு, $In(OCH_3)_3$ இண்டியம் டிரை-யாக்ஸைடிற்கும். மீத்தைல் ஆல்கஹால் கரைசலிலுள்ள சோடியம் மீத்தாக்ஸைடிற்கும், இடையே நிகழும் இரட்டைச் சிதைவினால் தயாரிக்கப்படுகிறது. இது நிறமற்ற படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. மீத்தைல் ஆல்காஹால், பென்ஸீன் ஆகியவற்றில் எளிதில் கரையும். (Runge, 1951.)

6-30. ஹைட்ரைடு

$[In\ H_3]_x$, சாதாரண வெப்ப நிலையில் இண்டியம் (III) குளோரைடு ஈத்ர் கரைசலிலுள்ள லித்தியம் ஹைட்ரைடுடன் வினைபுரிந்து உண்டாகிறது.



$$InCl_3 + 3LiH \longrightarrow InH_3 + 3LiCl.$$

இது பலப்படியான சேர்மம்; ஈதரில் கரையாது. 80°-க்கு மேல் தனிமங்களாகச் சிதைவுறும்.

$InCl_3$ ஈதர் கரைசலிலுள்ள $LiAlH_4$-உடன்-70°-ல் வினைபுரிந்து இண்டியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு (இண்டியம் அலனேட்) உண்டாகிறது:



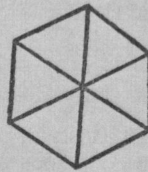
$$InCl_3 + 3LiAlH_4 \qquad 3LiCl + In(AlH_4)_3$$

இது வெண்ணிறத் திண்மமாகும். ஈதரில் கரையாது–40°–க்கு மேல் இது சிதைவுற்று அலுமினியம் ஹைட்ரைடு, இண்டியம், ஹைட்ரஜன் ஆகியவை கிடைக்கின்றன.

6 (c). தாலியம்

(Thallium)

அணு எண்	81	204·37	அணு எடை எண்
அடர்த்தி கி./மி.லி.	11·85	3·1	ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள்
உருகுநிலை,–°C	449	Tl தாலியம் 1·44	எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
கொதி நிலை,–°C	1390	6·1	அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	[Xe]$4f^{14}\cdot 5d^{10}\cdot 6s^{2}\cdot 6p^{1}$.		படிகக்கூட்டமைப்பு



h.c.p.

6-31. வரலாறு

1861-ம் ஆண்டில் சர் வில்வியம் குருக்ஸ் என்பவர் சல்ஃபி யூரிக் அமிலத் தொழிற்சாலையில் கிடைத்த செலினியம் கசடுகளில் டெல்லூரியத்தைக் கண்டுபிடிக்கலாம் என்று எதிர்பார்த்து (நிற)நிரல் ஆய்வுகளுக்குட்படுத்தினர். ஆனல் தற்செயலாக இதற்கு முன் கூறப்படாத அழகிய பச்சைநிறக்கோட்டைக் கண்டார். இக்கோடு இதுவரை கண்டுபிடிக்கப்படாத தனிமத்திற் குரியது என அறிந்து அத்தனிமத்திற்கு 'தாலியம்' எனப் பெயரிட் டார். (தாலஸ் என்ற லத்தீன் சொல்லிற்கு பச்சைக்கிளை

என்பது பொருளாகும்). 1862-ல் லாமி (Lamy) என்பவர் குரூக்ஸின் கண்டுபிடிப்புகளை உறுதி செய்து இப்புதிய தனிமத்தின் உலோக இயல்புகளை நிலைநாட்டினர்.

6-32. தோற்றம் (கனிப்பொருள் இயல்)

தாலியம் இயற்கையான தனிநிலையில் கிடைப்பதில்லை. இது ஒத்த வடிவுடைய இணக்கத்தால் கார உலோகங்களுடனும் அலுமினோ-சிலிக்கேட்டுகளுடனும் சேர்ந்து காணப்படுகிறது. தாலியத்தைக் கொண்டுள்ள முக்கிய தனிமங்களாவன:

லோரான்டைட் (Lorandite), $TlAsS_2$...(60% Tl)
குரூக்கெஸைட் (Crokesite), $(Cu, Tl, Ag)_2Se$...(15-20%Tl_3
அர்பெய்ட்டு (Urbaite), $Tl, As_2Sb.S_5$...(30% Tl)
ஹட்சின்சோனைட் (Hutchinsonite) $(Tl, Ag, Cu)_2.S.PbS.2As_2S_3$ (18–20%Tl)

சல்ஃபியூரிக் அமிலத் தொழிற்சாலைகளிலுள்ள புகைபோக்கிகளின் படிவுகளில் இத்தனிமம் ஓரளவு அதிகமாக உள்ளது.

6-33. பிரித்தெடுத்தல்

தாலியத்தை அதன் தாதுக்களிலிருந்து இலாபகரமான வழிகளில் பிரித்தெடுக்கலாம். தாலியத்தைத் தயாரிக்கப் பயன்படும் இரு மூலங்களாவன: (1) சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தைத் தயாரிக்கும் காரீய (லெட்) அறைகளிலுள்ள கசடுகள்; (2) ஸிங்க் சல்ஃபேட் தயாரிப்பிலிருந்து பெறப்படும் மூலக்கரைசல்.

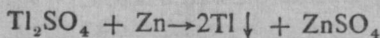
தாலியத்தைப் பிரித்தெடுக்கும் முறைகள் கீழ்க்காணும் உண்மைகளைப் பொருத்து அமைந்துள்ளன: (i) தாலஸ் குளோரைடும் அயோடைடும் சிறிதளவு மட்டுமே கரையும், (ii) தாலியம் படிகாரம் விரைவில் உண்டாகிறது, எளிதில் தூய்மையாக்கலாம். (iii) காரக் கரைசலில் கரையாத ஒரு சல்ஃபைடை தாலியம் உண்டாக்குகிறது. (iv) தாலஸ் உப்புக்கள் சோடியம் கார்பனேட்டினுல் வீழ்படிவதில்லை.

(1) காரீயஅறைகளிலுள்ள கசடுகளிலிருந்து: (From the mud of Lead Chamber): கசடுகளை சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தைத் தயாரிக்கும் காரீய அறைகளிலுள்ள சுண்ணும்பு அல்லது லெட் ஆக்ஸைடைக் கொண்டு நடுநிலையாக்கி, விளைபொருளை வெந்நீரால் நான்கு ஐந்து முறைகள் கழுவிப் பிரிக்க வேண்டும் வடிநீர் ஆவியாக்குதல் மூலம் பத்தில் ஒரு பங்காக அடர்ப்பிக்கப்படுகிறது இதனுடன் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்க்கும்போது

தாலியமானது தாலஸ் குளோரைடாக வீழ்படிவாகிறது. தாலஸ் குளோரைடைச் சூடான சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தால் சிதைவுறச் செய்தால் தாலஸ் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட், $TlHSO_4$, உண்டாகிறது; இதனை நீரில் கரைத்து, கரைசலின் வழியே ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைச் செலுத்த வேண்டும். லெட், சில்வர், மெர்க்குரி ஆகியவை வீழ்படிவாகப் பிரிகின்றன; தாலியம் கரைசலில் தங்கி விடும். வடிநீரை அடர்வாக்கிய பின்னர் ஸிங்க் உலோகத்தைச் சேர்த்தால் உலோக நிலையில் தாலியம் வீழ்படிவாகும் அல்லது அடர்ப்பிக்கப்பட்ட கரைசலை மின்னாற்பகுத்தும் தாலியத்தைப் பிரித்தெடுக்கலாம்.

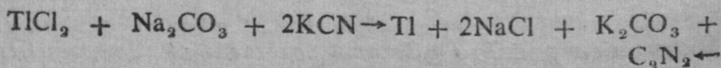
(2) புகைபோக்கிக் குழலிலுள்ள தூளிலிருந்து (from the flue dust): சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தொழிற்சாலையின் புகைபோக்கிக் குழல்களிலுள்ள தூள் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தோடு கொதிக்க வைக்கப்படுகிறது. கிடைக்கும் தாலஸ் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டுடன் ஸிங்க் உலோகத்தைச் சேர்த்தால் தாலியம் வீழ்படிவாக்கப்படுகிறது.

உலோகவியல்: *(1)* தாலஸ் உப்பின் காரக் கரைசலை ஸிங்குடன் வினைப்படுத்தும்போது தாலியம் கரையாத, நுண்ணிய துகள் வடிவில் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது; ஸிங்க் கரைசலில் சென்று விடுகிறது. ஓர் ஆழமான பீங்கான் கிண்ணத்தில் மின் பகுப்பு முறையால் தயாரிக்கப்பட்ட தூய ஸிங்க் தகடுகள் செங்குத்து வரிசைகளில் அமைக்கப்பட்டுள்ளன; தாலஸ் சல்ஃபேட் படிகங்கள் போதுமான நீருடன் சிறிது சிறிதாகச் சேர்க்கப்பட்டு, பின்னர் கலவை நீண்டநேரம் மெதுவாகச் சூடேற்றப் படுகிறது. சிறிது கலக்கினாலும் தாலியம் உலோகம் கடற்பஞ்சு வடிவில் பிரிகிறது.


$$Tl_2SO_4 + Zn \rightarrow 2Tl\downarrow + ZnSO_4$$

ஸிங்க் சல்ஃபேட்டைக் கொண்ட மேலுள்ள தெளிவு கொட்டி அகற்றப்படுகிறது; பின்னர் கடற்பஞ்சு போன்ற தாலியம் நன்கு கழுவப்பட்டு, பாளங்களாக (bars) வார்க்கப்படுகிறது.

(2) தாலஸ் குளோரைடு அல்லது அயோடைடை சோடியம் கார்பனேட், பொட்டாசியம் சயனைடு ஆகியவற்றுடன் உருக்கும் போது தாலியம் கிடைக்கிறது.


$$TlCl_2 + Na_2CO_3 + 2KCN \rightarrow Tl + 2NaCl + K_2CO_3 + C_2N_2\leftarrow$$

(3) தாலியத்தின் நிலையற்ற உப்புக்களை அல்லது கரிம தாலியம் சேர்மங்களைச் சுட்டெரிக்கும்போது ஆவியாகும் பகுதி யுறுப்புகள் தப்பிச் சென்றுவிட தாலியம் தங்கிவிடும். தாலஸ் ஆக்ஸலேட் இம்முறைக்கு ஏற்ற சேர்மமாகும்.

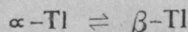
(4) மின்பகுப்பு முறை: (i) தாலியம் ஆக்ஸைடை உருக்கிய கார உலோக போரேட்டுகள், அல்லது கார உலோக, காரமண் உலோகப் போரோட்டுகளின் கலவை அல்லது ஃபுளூரைடுகளுடன் மின்னாற் பகுத்து தாலியத்தைப் பெறலாம். கிராஃபைட் மூசை எதிர்மின்முனையாகப் பயன்படுகிறது. வாயு-கார்பன் அல்லது கிராஃபைட் தண்டு நேர்மின்முனையாகும். வெப்பநிலை 900°-ல் வைக்கப்பட்டுள்ளது.

(ii) நீரில் தாலியம் சல்ஃபேட்டின் தெவிட்டிய கரைசல் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. குட்டையான பிளாட்டினக் கம்பிகள் மின்முனைகளாகப் பயன்படுகின்றன. அடிப்பாகத்தில் நேர்மின்முனைப் பொருத்தப்பட்டுள்ளது; மேற்பரப்பிற்கு சிறிது கீழே எதிர்மின்முனை அமைக்கப்பட்டுள்ளது. ஒரு ஆம்பியர் மின்னோட்டம் பயன்படுத்தப்படுகிறது. கடற்பஞ்சு போன்ற பொருளாகத் தாலியம் எதிர்மின் முனையில் படிகிறது. இடை யிடையே அதனை அகற்றி சேகரிக்கலாம்.

6-34. பண்புகள்

இயல்பியல் பண்புகள்: தாலியம் வெண்ணிற உலோகம்; இதில் லெட்டைப் போல நீலச் சாம்பல் நிறமும் கலந்திருக்கும். புதிதாக துண்டிக்கப்பட்டு பிரகாசமான உலோகப் பளபளப் புடனிருக்கும்; மேற்பரப்பு காற்றுப்பட்டு விரைவில் மங்களாகி விடுகிறது. இவ்வுலோகம் மென்மையானது; நகத்திஞல் இதன் மீது கீறலாம். இதன் தகடாகும் தன்மை அதிகம். ஆனால் கெட்டிமை (tenacity) குறைவு. இவ்வுலோகம் டயா-காந்தத் தன்மையுடையது.

தாலியம் இரண்டு மாற்று வடிவங்களில் காணப்படுகிறது:



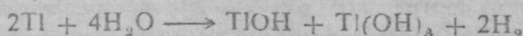
$\alpha\text{-Tl} \rightleftharpoons \beta\text{-Tl}$

இடைவெப்பநிலை (transition temperature) 226° ஆகும்.

வேதிப் பண்புகள்: (1)* புதிதாக துண்டிக்கப்பட்ட உலோ கத்தின் மேற்பரப்பின் மீது காற்றுப்படும்படி விட்டால் கருஞ் சாம்பல் நிறப்படலம் படிகிறது; இதனால் மேற்கொண்டு வினை நிகழ்வது தடுக்கப்படுகிறது 100°-ல் இவ்வுலோகம் விரைவில் பழுப்பு நிறத்தை அடைகிறது. ஆனால் உலோகத்தை நீரில் மூழ்கச்

செய்யும்போது ஆக்ஸைடு கரைந்து விடுவதால் மீண்டும் பளபளப்பு உண்டாகிறது.

(2) கொதிக்கும் நீரினாலும் தாலியம் பாதிக்கப்படுவதில்லை. ஆனால் செஞ்சூட்டு நிலையில் இவ்வுலோகம் நீராவியைச் சிதைவுறச் செய்கிறது.



$$2Tl + 4H_2O \longrightarrow TlOH + Tl(OH)_3 + 2H_2$$

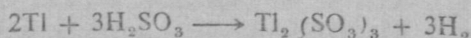
(3) ஃபுளூரின் தாலியத்தின் மீது மிக்க வீரியத்துடன் வினை புரிவதால் தாலியம் வெண்சுடர் வீசி எரிந்து டிரை-ஃபுளூரைடைத் தருகிறது. இவ்வுலோகம் குளோரினுடன் சூடேற்றப்படும்போது கூடுகிறது. புரோமினுடன் சேர்க்கைவினை நீர் அல்லது ஆல்கஹால் முன்னிலையில் முடுக்க மடைகிறது. சூடேற்றப்பட்ட தாலியத்துடன் அயோடினும் சேர்க்கையில் ஈடுபடும்.

(4) தாலியத்தை ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் சூடேற்றினால் தாலஸ் குளோரைடு உண்டாகிறது:

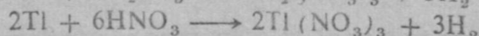


$$2Tl + 2HCl \longrightarrow Tl_2Cl_2 + H_2.$$

வெது வெதுப்பான சல்ஃபியூரஸ் அமிலம் தாலியத்துடன் மெதுவாக வினைபுரிகிறது. ஆனால் நைட்ரிக் அமிலம் எளிதில் வினைபுரிந்து, ஹைட்ரஜனை வெளியிடுகிறது:



$$2Tl + 3H_2SO_3 \longrightarrow Tl_2(SO_3)_3 + 3H_2$$



$$2Tl + 6HNO_3 \longrightarrow 2Tl(NO_3)_3 + 3H_2$$

(5) தாலியம் நைட்ரஜனுடன் நேரடியாகச் சேருவதில்லை; அம்மோனியாவுடனும் எவ்வித வினையுமில்லை.

(6) கரிம அமிலங்கள் தாலியத்தை எளிதில் தாக்குவதில்லை. பெட்ரோலியம் அல்லது பென்ஸீனில் வைக்கப்படும்போது கறுப்பு நிற மேலோட்டினால் (crust) இவ்வுலோகம் மூடப்பட்டிருக்கும், குளோரோஃபார்மில் மஞ்சள்நிறச் சீவல்கள் பிரிகின்றன.

6-35. பயன்கள்

அரிதாகக் கிடைக்கும் இவ்வுலோகம் விலை மிக்கது. (1) தாலியம் பல உலோகக் கலவைகளைச் செய்யப் பயன்படுகிறது. 10% தாலியம், 10% அலுமினியம், மீதி சில்வரைக் கொண்டுள்ள உலோகக் கலவை வேதிப் பொருள்களின் வினையைத் தடுக்கும் இயல்பைப் பெற்றுள்ளது, காற்றில் மங்கலாவதில்லை. (2) சில தாலியம் சேர்மங்கள் வெடிப்புத் தடுக்கும் பொருள்களாகப் (antiknocks) பயன்படுகின்றன. (3) தாலியம் குரோமேட்

லெட் குரோமேட்டைவிட சிறந்த மஞ்சள் நிறப்பொருளைத் தருகிறது. (4) தாலியம் அயோடைடை சில்வருடன் சேர்த்தால் அதன் ஒளி உணர்வு நுட்பம் (sensifiveness to light) அதிகரிக்கிறது. (5) Hg–Tl கலவை குறைந்த வெப்பநிலைகளை அளக்கும் வெப்பமானியில் பயன்படுகிறது, (இக்கலவை-58°C-ல் உறைகிறது). (6) தாலஸ் குளோரைடு ஹைட்ரோ-பென்ஸீனுடைய குளோரினேற்றம், ஹைட்ரஜனேற்றம் ஆகிய வினைகளில் வேக மாற்றியாகச் செயல்படுகிறது. (7) தாலியம் சேர்மங்கள் அதிக மான ஒளி விலகும் தன்மையைப் பெற்றிருப்பதால் சிலவகை ஒளியியல் கண்ணாடிகளைத் தயாரிக்க இவை உதவுகின்றன.

6-36. சேர்மங்கள்

தாலியம் +3, +1 ஆகிய இணைதிறன் நிலைகளில் காணப்படுகிறது. ஓரிணை திறனுடைய தாலியத்தின் சேர்மங்கள் மிக்க நிலையானவை. தாலியம் (III) சேர்மங்கள் எளிதில் தாலியம் (I) சேர்மங்களாக ஒடுக்கப் படுகின்றன; எனவே இவை சிறந்த ஆக்ஸிஜனேற்றிகளாகும்.

ஓரிணைதிறன் கொண்ட தாலியத்தின் சேர்மங்களும் கார உலோகச் சேர்மங்களும் ஒத்த இயல்புடையன. தாலியத்தின் ஹைட்ராக்ஸைடு நன்கு கரையும்; ஒரு வீரிய காரமாகும். பெரும்பாலான சேர்மங்கள் நிறமற்றவை; சூடேற்றும்போது ஆவியாகும். பெரும்பாலான உப்புக்கள் நீரற்ற நிலையில் படிகமாகின்றன.

ஹாலைடுகள், குரோமேட், சல்ஃபைடு ஆகியவற்றின் கரையாத தன்மை, ஆக்ஸைடின் நிறம் ஆகியவற்றில் ஓரிணைதிறன் தாலியம் சில்வரை ஒத்துள்ளது. தாலியம் (I) அயனி சில்வர் அயனியைப் போலவே நைட்ரஸ், ஆர்த்தோ ஆர்சனிக் அமிலங்களின் அயனிகளுடன் மஞ்சள்நிற வீழ்படிவைத் தரும்.

மூவிணை திறன்கொண்ட தாலியத்தின் சேர்மங்கள் அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குவதில் ஈடுபாடுடையவை. அப்படி உண்டாக்காதவை (எ–டு: நைட்ரேட், சல்ஃபேட்) நீரியக் கரைசல்களில் நீராற் சிதைவுறுகின்றன.

6–37. தாலியம் (I) சேர்மங்கள்

(i) தாலியம் (I) குளோரைடு, TlCl, தாலியம் (I) உப்புக் கரைசலுடன் Cl^- அயனிகள் சேர்க்கப்படும்போது TlCl தயிர் போன்ற வெண்ணிற வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. உலர்

குளோரினுடன் இதனைச் சூடேற்றும்போது Tl_2Cl_3 ஆகவும், குளோரின் நீருடன் $TlCl_3$ ஆகவும் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகிறது.

(ii) தாலியம் **(I)** புரோமைடு, TlBr, மஞ்சள் நிறமானது; குளோரைடைப் பெரிதும் ஒத்துள்ளது.

(iii) தாலியம் **(I)** அயோடைடு, TlI மஞ்சள், சிவப்பு ஆகிய இரண்டு மாற்று வடிவங்களில் காணப்படுகிறது.

(iv) தாலியம் **(I)** ஃபுளூரைடு, TlF, மற்ற ஹாலைடுகளைவிட நீரில் அதிகமாகக் கரைகிறது. இதன் நீரியக் கரைசல் வினையில் காரப் பண்புடையது.

தாலியம் **(I)** ஹாலைடுகள்

	TlF	TlCl	TlBr	TlI
நிறம்	வெண்மை	வெண்மை	மஞ்சள்	α-மஞ்சள் β-சிவப்பு
அடர்த்தி	8·36	7·0	7·5	7·29
உருகுநிலை	327°	430°	456°	440°
கொதிநிலை	655°	806°	815°	824°
கரைதிறன் (மிலி. மோல்கள்/லிட்டர்)	அதிகமாகக் கரைதல்	12·7	1·48	0·17

(v) தாலியம் **(I)** சயனைடு, TlCN, தாலியம் (I) சல்ஃபேட்டும் பேரியம் சயனைடும் இரட்டைச் சிதைவிற்கு ஆளாகும்போது உண்டாகிறது. இது வெண்ணிற படிகத் தூளாகும், நீரில் கரையும்; கரைசல் வினையில் வீரிய காரகுணமுடையது.

(vi) தாலியம் **(I)** ஹைட்ராக்ஸைடு; தாலியம் **(I)** ஆக்ஸைடு: தாலியம் (I) சல்ஃபேட் கரைசலை கணக்கிடப்பட்ட அளவு பேரியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் வினைப்படுத்தினால் கடுங்காரங்களை யொத்த வீரியக்கார கரைசல் கிடைக்கிறது. இதில் தாலியம் (I) ஹைட்ராக்ஸைடு, TlOH உள்ளது; இது நீரிலும் ஆல்கஹாலிலும் நன்கு கரையும். கரைசலை ஆவியாக்கினால் இது மஞ்சள் நிறப்

பொருளாகக் கிடைக்கிறது. ஹைட்ராக்ஸைடை $100°$-க்கு சூடேற்றினால் தாலியம் (I) ஆக்ஸைடு, Tl_2O, கறுப்புநிறத் தூளாக உண்டாகிறது. இது கார்பன் மோனாக்ஸைடினால் எளிதில் உலோகமாக ஒடுக்கப்படுகிறது.

(vii) தாலியம் (I) சல்ஃபைடு, Tl_2S, தாலியம் உப்புக் கரைசல்களின் வழியே ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைச் செலுத்தும்போது கறுப்புநிற வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. ஆல்கஹால் கரைசலிலுள்ள தாலியம் (I) ஈத்தாக்ஸைடுடன் $TlOC_2H_5$ ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு வினைபுரியும்போது தூய Tl_2S நன்கு பிளவுபட்ட நிலையில் உண்டாகிறது. இச்சேர்மம் ஆக்ஸிஜனால் மெதுவாக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகிறது



$$2Tl_2S + 2O_2 \longrightarrow Tl_2O + Tl_2S_2O_3$$

Tl_2O மேலும் ஆக்ஸிஜனை உறிஞ்சி Tl_2O_3 முடிவில் கிடைக்கிறது.

(viii) தாலியம் (I) சல்ஃபேட், $Tl_2(SO_4)$. தாலியத்தை நீர்த்த சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தில் கரைத்து தயாரிக்கப்படுகிறது. இது நிறமற்ற, சாய்சதுரப் பட்டகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இது K, Rb, Cs சல்ஃபேட்டுகளுடன் ஒத்த வடிவுடைமை கொண்டது. இது நீரில் சுமாராகக் கரையும்.

(ix) தாலியம் (I) நைட்ரேட் $TlNO_3$, உலோகம் அல்லது அதன் கார்பனேட் கரைக்கப்பட்ட நைட்ரிக் அமில கரைசலிலிருந்து சாய்சதுரப் பட்டகங்களாகக் கிடைக்கிறது. $61°$-க்கு மேல் ஒரு முப்பட்டை வடிவமும், $143{\cdot}5°$-க்கு மேல் ஒரு கனசதுர வடிவமும் உள்ளன. இவ்வுப்பின் கரைதிறன் வெப்பநிலை உயரும் போது வழக்கத்திற்கு மாறாக மிக வேகமாக அதிகரிக்கிறது: 100 கிராம் நீரில் $20°$-ல் $9{\cdot}55$ கிராம் உப்பும், $105°$-ல் 594 கிராம் உப்பும் கரையும்.

(x) தாலியம் (I) குளோரேட், $TlClO_3$, உலோகத்தை குளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்து பெறப்படுகிறது. பேரியம் குளோரேட், தாலியம் (I) சல்ஃபேட் ஆகியவற்றின் இரட்டைச் சிதைவினாலும் இதனைத் தயாரிக்கலாம். இது நிறமற்ற ஊசி வடிவப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது: இது $KClO_3$-உடன் கலவைப் படிகங்களைத் தருகிறது.

(xi) தாலியம் (I) பெர் குளோரேட், $TlClO_4$, தாலியத்தைப் பெர் குளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்து தயாரிக்கலாம். இது சாய்சதுரப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இது $KOlO_4$–உடன்

ஒத்த வடிவுடையது; சூடேற்றப்படும்போது இரண்டுமே கனசதுர வடிவிற்கு மாறுகின்றன.

(xii) தாலியம் (I) அசெட்டேட், $TlC_2H_3O_2$, தாலியம் கார்பனேட்டை அசெட்டிக் அமிலத்தில் கரைத்து தயாரிக்கப்படுகிறது; இது நீர்க்கும் தன்மையுடைய பட்டு போன்ற ஊசிகளாகக் கிடைக்கிறது.

(xiii) தாலியம் (I) கார்பனேட், Tl_2CO_3, கார்பன்டை–யாக்ஸைடினால் தெவிட்டிய தாக்கப்பட்ட தாலியம் (I) ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலுடன் ஆல்கஹாலைச் சேர்க்கும்போது வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இது நீரில் சுமாராகக் கரையும். இதன் கரைசல், கார உலோக கார்பனேட்டைப் போல, வீரிய காரமாக உள்ளது; நீராற் சிதைவடைவதே இதற்கு காரணமாகும். இவ்வுப்பு ஒரு சரிவு அச்சுத் தொகுதியைச் சேர்ந்த ஊசி வடிவப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இதனை நன்கு சூடேற்றும்போது சிதைவுற்று CO_2–ஐ இழக்கிறது.

(xiv) தாலியம் (I) ஆக்ஸலேட், $Tl_2C_2O_4$, கொதிக்கும் ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தில் கரைந்துள்ள தாலியம் (I) கார்பனேட் கரைசலிலிருந்து பட்டகங்களாகத் தயாரிக்கப்படுகிறது. இது ஆல்கஹாலில் கரையாது.

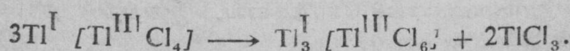
(xv) தாலியம் (I) பாஸ்ஃபேட், Tl_3PO_4, நிறமற்ற சிறிதளவே கரையும் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. அமில பாஸ்ஃபேட், TlH_2PO_4 நன்கு கரையும்.

6-38. தாலியம் (iii) சேர்மங்கள்

(i) தாலியம் (III) குளோரைடு $TlCl_3$, தாலியம் (I) குளோரைடைக் குளோரினுடன் வினைப்படுத்தி கிடைக்கும் கரைசலை ஆவியாக்கித் தயாரிக்கப்படுகிறது. $TlCl_3 . 4H_2O$ நிறமற்ற, அறு-பக்கத் தகடுகளாகக் கிடைக்கிறது; இது ஈரக்காற்றில் நீர்க்கும். நீரற்ற $TlCl_3$ 25°-ல் உருகுகிறது. தாலியம் (III) குளோரைடு கரைசல்கள் வீரிய அமிலத் தன்மையுடையவை; இவற்றை நீர்த்தாக்கும்போது பழுப்புநிறமுள்ள தாலியம் (III) ஆக்ஸைடு நீரேறி படிகிறது.

தாலியம் (III) குளோரைடு மிகுதியான குளோரைடு அயனிகளுடன் அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகிறது. தாலியம் (III) குளோரைடு, கார உலோக குளோரைடுகளைக் கொண்ட கரைசல்களிலிருந்து குளோரோ-தாலேட்டுகள் படிகங்களாகக் கிடைக்கின்றன; அவற்றின் வகைகளாவன:

$M_3^I[TlCl_6]$, $M_2^I[TlCl_5(H_2O)]$ மிகுதியான ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்திலுள்ள தாலியம் (III) கரைசல்களிலிருந்து குளோரோ-தாலிக் அமிலம் (ஹைட்ரஜன் டெட்ரா-குளோரோ-தாலேட்), $HTlCl_4 \cdot 3H_2O$, நுண்ணிய ஊசி வடிவப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. தாலியத்தை அல்லது தாலியம் (I) குளோரைடைக் கவனமாகச் சூடேற்றினால் வெளிர் மஞ்சள் நிறப்பொருள் கிடைக்கிறது; இதன் அமைப்பு $TlCl_2$ அல்லது $Tl^I[Tl^{III}Cl_4]$ ஆகும். இது நன்கு சூடேற்றப்படும்போது சிதைவுறுகிறது.

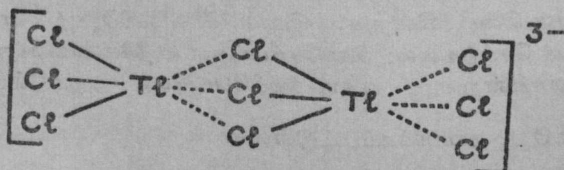


$$3Tl^I[Tl^{III}Cl_4] \longrightarrow Tl_3^I[Tl^{III}Cl_6] + 2TlCl_3.$$

$TlCl_3$ நடுநிலை ஈந்திணைகளுடன் கூட்டுச் சேர்மங்களைத் தருகிறது; அம்மோனியாவுடன் டிரை-அம்மீன், $TlCl_3 \cdot 3NH_3$ உண்டாகிறது. ஆல்கஹால் அல்லது ஈதரிலுள்ள டிரை-குளோரைடு கரைசல்களை ஆவியாக்கும்போது $TlCl_3 \cdot C_2H_5OH$, $TlCl_3 O(C_2H_5)_2$ படிகங்கள் கிடைக்கின்றன.

(ii) தாலியம் (III) புரோமைடு, $TlBr_3$, தாலியம் குளோரைடைவிட குறைந்த நிலைத்தன்மையுடையது. இது தானகவே புரோமினை இழந்து $TlBr_2$ அல்லது $Tl[TlBr_4]$ என்னும் மஞ்சள் நிற ஊசிவடிவப் படிகங்களாக மாற்றமடைகிறது; இச்சேர்மம் நீருடன் சேரும்போது சிவப்புநிற $Tl_3[TlBr_6]$, $TlBr_3$ ஆகியவைகளாகப் பிரிகிறது. பெரும்பாலான புரோமோ தாலேட்டுகள் $M^I[TlBr_4]$ என்ற வகையைச் சேர்ந்தனவாகும்.

ஹாலஜனோ-தாலேட்டுகளில் $Cs_3Tl_2Cl_9$, $Rb_3TlBr_6 \cdot \frac{8}{7}H_2O$, $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ ஆகியவை குறிப்பிடத் தக்கவை. $Cs_3Tl_2Cl_9$ படிகக் கூட்டமைப்பில் ஈரணுக்கரு அணைவு நேர் அயனிகள், $[Tl_2Cl_9]^{3-}$, அமைப்புத் தொகுதிகளாக அமைந்துள்ளன இப் படிகங்கள் அறுகோண அமைப்பைச் சேர்ந்தவை; இவற்றில் தாலியம் அணுக்கள் 6-ஒருங்கிணைதலைக் கொண்டுள்ளன. (Hoard, 1935).



(iii) தாலியம் (III) அயோடைடு, TlI_3, தாலியம் (III) உப்புக் கரைசல்களுடன் பொட்டாசியம் அயோடைடைச் சேர்க்கும் போது கறுப்புநிற வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இதனை மீண்டும் படிகமாக்கினால் கார உலோக டிரை-அயோடைடுகளுடன் ஒத்த வடிவுடைய சாய் சதுரப் பட்டகங்கள் உண்டாகின்றன. திண்ம தாலியம் டிரை-அயோடைடு என்பதனை ஓரிணைதிறனுடைய தாலியத்தின் பாலி அயோடைடாக $Tl^{I}[I_3]$.க் கருதலாம்.

கார உலோக அயோடைடுகளுடன் தாலியம் டிரை-அயோடைடு கருஞ்சிவப்புநிற அணைவுச் சேர்மங்களைத் தருகிறது. இவை $M^{I}[TlI_4]$ என்னும் வகையைச் சேர்ந்தவை. இவற்றில் தாலியம் மூவிணைத்திறன் நிலையிலுள்ளது.

(iv) தாலியம் (III) ஃபுளூரைடு, TlF_3 ஃபுளூரினில் Tl_2O_3-ஐச் சூடேற்றுவதன் மூலம் தயாரிக்கப்படுகிறது. (Klemn, 1936). இது வெண்ணிறத் தூளாகும்; காற்றில் சூடேற்றும்போது சிதைவுறுகிறது. சாதாரண வெப்பநிலையிலேயே நீருடன் இது நீராற் சிதைவுற்று தாலியம் (III) ஆக்ஸைடு நீரேறியைக் கொடுக்கிறது.

(v) தாலியம் (III) ஆக்ஸைடு நீரேறி, $Tl_2O_3 \cdot H_2O$, தாலியம் (III) உப்புக் கரைசல்களுடன் அம்மோனியாவைச் சேர்க்கும் போது செம்பழுப்பு நிறப் பொருளாகக் கிடைக்கிறது. இது அமிலங்களில் எளிதில் கரையும்.

(vi) தாலியம் (III) ஆக்ஸைடு. Tl_2O_3, நைட்ரேட்டின் வெப்பச் சிதைவினால் பெறப்படுகிறது; இது கறுப்புநிறத் தகடுகளாகக் கிடைக்கிறது. இதனைச் சூடேற்றினால் சிதைவுற்று Tl_2O, ஆக்ஸிஜன் ஆகியவற்றறைத் தருகிறது.

(vii) தாலியம் (III) சல்ஃபேட் : தாலியம் (III) ஆக்ஸைடின் நீர்த்த சல்ஃபியூரிக் அமிலக் கரைசலிலிருந்து அமில சல்ஃபேட் $HTl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, படிகங்களைப் பெறலாம். தாலியம் (III) சல்ஃபேட், கார உலோக சல்ஃபேட்டுகளின் கலவைக் கரைசல்களிலிருந்து டை-சல்ஃபேட்டோ தாலேட்டுகள் எனப்படும் அணைவுச் சேர்மங்கள் கிடைக்கின்றன. இவை $M^{I}[Tl(SO_4)_2]$ என்னும் வகையைச் சேர்ந்தவை; சில சேர்மங்கள் 4 நீர்மூலக் கூறுகளுடன் படிகங்களாகின்றன டிரை-சல்ஃபேட்டோ தாலேட்டுகளும் $M^{I}_{3}[Tl(SO_4)_3$ தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன.

(viii) தாலியம் (III) நைட்ரேட் அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைந்துள்ள தாலியம் (III) ஆக்ஸைடின் கரைசலை ஆவியாக்கினல் நிறமற்ற படிகங்களாக நைட்ரேட், $Tl(NO_3)_3\ 3H_2O$, கிடைக்கிறது. இக்கரைசல் கார உலோக நைட்ரேட் கரைசல்களுடன் அணைவு நைட்ரேட்டுகளை $M^I_2\,[Tl(NO_3)_5]$,த் தருகின்றது. (எ-டு): $Tl^I_2\,[Tl^{III}(NO_3)_5]$.

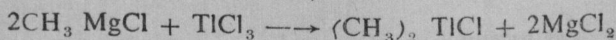
(ix) தாலியம் அசெட்டேட் $Tl(C_2H_3O_2)_3$ கொதிக்கும் கிளேஸியல் அசெட்டிக் அமிலத்தில் கரைந்துள்ள தாலியம் (III) ஆக்ஸைடின் கரைசலைக் குளிர்வித்தால் அசெட்டேட் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இச்சேர்மம் ஈரம்பட்டாலும் சிதைவடையும். ஆனல் $NH_4\,[Tl(C_2H_3O_2)_4]$ என்னும் அணைவுச் சேர்மம் ஈரக்காற்றில் நிலையானது.

(x) தாலியம் (III) ஆக்ஸலேட் அமிலங்கலந்த தாலியம் (III) உப்புக் கரைசல்களுடன் ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தைச் சேர்க்கும்போது மாறும் அமைப்பு கொண்ட வீழ்படிவுகள் கிடைக்கின்றன. நடுநிலை தாலியம் (III) ஆக்ஸலேட் பிரித்தெடுக்கப்படவில்லை; ஆனல் டை-ஆக்ஸலேட்டோ தாலிக் அமிலம், $H[Tl^{III}(C_2O_4)_2]$ பல முறைகளில் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது; இது 3 நீர்மூலக் கூறுகளுடன் படிகமாகிறது. டை-ஆக்ஸலேட்டோ தாலேட்டுகள், $M^I[Tl(C_2O_4)_2]$ மற்றும் சில டிரை-ஆக்ஸலேட்டோ தாலேட்டுகள் $M^I_3\,[Tl(C_2O_4)_2]$ தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன.

6-39. அல்க்கைல் சேர்மங்கள்

தாலியம் டிரை-அல்க்கைல் சேர்மங்கள் நிலையற்றவை; இவற்றைப் பிரித்தெடுப்பது கடினம். தாலியம் டை-அல்க்கைல் சேர்மங்கள் TlR_2X, எளிதில் தயாரிக்கப்படுகின்றன. ஓரளவு நிலையான இச்சேர்மங்கள் தாலியம் (III) சேர்மங்களைவிட தாலியம் (I) சேர்மங்களை ஒத்துள்ளன. இவை $[TlR_2]^+$ என்னும் ஓரிணை உறுப்பிலிருந்து பெறப்பட்டவை எனக் கருதலாம்.

தாலியம் (III) குளோரைடை ஈதர் கரைசலிலுள்ள அல்க்கைல் மெக்னீஷியம் குளோரைடுடன் வினைப்படுத்தி இச் சேர்மங்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன:



$$2CH_3MgCl + TlCl_3 \longrightarrow (CH_3)_2TlCl + 2MgCl_2$$

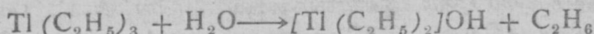
இக் குளோரைடுகளிலிருந்து இரட்டைச்சிதைவு மூலம் ஏனைய உப்புக்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன; அம்மோனியம் சல்ஃபைடைச்

சேர்த்தால் நீரில் கரையாத அமில சல்ஃபைடுகள், $[TlR_2]SH$, உண்டாகின்றன.

(i) தாலியம் டிரை ஈத்தைல், $Tl(C_2H_5)_3$: இது டை-ஈத்தைல் தாலியம் குளோரைடு பெட்ரோலியம் ஈதர் கரைசலிலுள்ள லித்தியம் ஈத்தைலுடன் வினைபுரிந்து இச்சேர்மம் உண்டாகிறது:

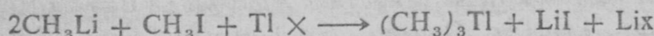
$$Tl(C_2H_5)Cl + LiC_2H_5 \longrightarrow LiCl + Tl(C_2H_5)_3.$$

இது மஞ்சள்நிற நீர்மமாகும். இது நீருடன் உடனடியாகச் சிதைவுற்று டை-ஈத்தைல் தாலியம் ஹைட்ராக்ஸைடை உண்டாக்குகிறது.



$$Tl(C_2H_5)_3 + H_2O \longrightarrow [Tl(C_2H_5)_2]OH + C_2H_6$$

(ii) தாலியம் டிரை மீத்தைல்: லித்தியம் மீத்தைல், மீத்தைல் அயோடைடு ஆகியவற்றுடன் தாலியம் (I) ஹாலைடுகள் வினைபுரிந்து தாலியம் டிரை-மீத்தைல் உண்டாகிறது. (Gilman & Jones 1639):

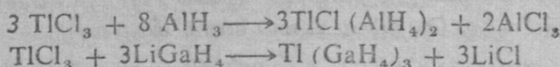


$$2CH_3Li + CH_3I + Tl\times \longrightarrow (CH_3)_3Tl + LiI + Lix$$

இது நிறமற்ற திண்மமாகும் (உ.நி. 38.5°) இதனை 90°-க்கு மேல் சூடேற்றினால் வெடிக்கும். இது பென்ஸீன் கரைசலில் இண்டியம் டிரை-மீத்தைல் போல, ஒருபடி மூலக்கூறாக உள்ளது.

6-40. தாலியம் ஹைட்ரைடுகள்

IIIA துணைத் தொகுதித் தனிமங்களில் தாலியம் மட்டுமே தனியே பிரித்தெடுக்கக்கூடிய ஹைட்ரைடை உண்டாக்குவதில்லை. $LiAlH_4$-உடன் $TlCl_3$ வினைபுரியும்போது தாலியம் உலோகம் ஹைட்ரஜன் ஆகியவை மட்டுமே கிடைக்கின்றன; இவ்வினையில் TlH_3 உண்டாகி கணப்பொழுதில் மறைகிறது. அலுமினியம், காலியம் ஆகியவற்றுடன் உண்டாகும் ஓரளவு நிலையான அணைவு ஹைட்ரைடுகள் பிரித்தெடுக்கப்பட்டுள்ளன. (wiberg & Schmidt, 1951):



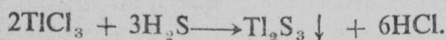
$$3\,TlCl_3 + 8\,AlH_3 \longrightarrow 3TlCl(AlH_4)_2 + 2AlCl_3$$
$$TlCl_3 + 3LiGaH_4 \longrightarrow Tl(GaH_4)_3 + 3LiCl$$

இந்த அணைவு ஹைட்ரைடுகள் நிலையற்ற வெண்ணிறத் திண்மங்களாகும்; இவை -90°-ல் சிதைவுறுகின்றன.

6-41. பகுப்பாய்வு

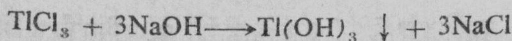
தனிமத்தைக் கண்டறிதல்: (i) தாலியம் சேர்மங்கள் புன்சன் சுடருக்கு பச்சை நிறத்தை அளிக்கின்றன (ii) ஹைட்ரஜன்

சல்ஃபைடு அல்லது அம்மோனியம் சல்ஃபைடைக் கொண்டு தாலஸ் உப்புக்களை பழுப்பு நிற சல்ஃபைடுகளாக மாற்றலாம்:



$$2TlCl_3 + 3H_2S \longrightarrow Tl_2S_3 \downarrow + 6HCl.$$

(iii) தாலிக் உப்புக்கள் கார உலோக ஹைட்ராக்ஸைடு களுடன் வினைபுரிந்து பழுப்புநிற வீழ்படிவாக தாலிக் ஹைட்ராக் ஸைடைத் தருகின்றன.



$$TlCl_3 + 3NaOH \longrightarrow Tl(OH)_3 \downarrow + 3NaCl$$

எடையறி பகுப்பாய்வு: எடை தெரிந்த தாலியம் உப்பிலிருந்து 80°-ல் தாலஸ் அயோடைடு வீழ்படிவு தயாரிக்கப்படுகிறது. வீழ்படிவை ஆல்கஹாலில் கழுவி, 170°-ல் உலர்த்தி பின்னர் அதன் எடை காணப்படுகிறது. தாலியத்தை சல்ஃபேட்டாக அல்லது குரோமேட்டாக மாற்றியும் எடை காணலாம்.

7. IV-A. துணைத் தொகுதித் தனிமங்கள்

7–1. தனிம வரிசை அட்டவணையில் நான்காவது தொகுதித் தனிமங்கள் கீழ்க்கண்டவாறு இரண்டு துணைத் தொகுதிகளில் அமைக்கப்பட்டுள்ளன: *(1)* கார்பன், சிலிக்கன், ஜெர்மானியம், டின், லெட் ஆகிய ஐந்தும் IV A-துணைத் தொகுதி என்ற பிரிவில் வைக்கப்பட்டுள்ளன. இவை மாதிரித் தனிமங்கள் (typical elements) எனப்படும்; இவை ns^2, np^2 என்ற வெளி எலெக்ட்ரான் அமைப்பைக் கொண்டுள்ளதால் P-அடுக்குத், தனிமங்கள் (P-block elements) என்ற வகையின்பாற்படும் (ii) டைட்டேனியம், ஸிர்க்கோனியம், ஹாஃப்னியம் ஆகியவை IV-B துணைத் தொகுதியில் இடம் பெறுகின்றன; இவை இடைநிலைத் தனிமங்கள் (transitional elements) ஆகும்.

கார்பனும் சிலிக்கனும் மூன்ருவது தொகுதியிலுள்ள போரான் அலுமினியம் ஆகியவற்றை அடுத்து வருகின்றன. எனவே இவை தம் முன்னுள்ள ஹீலியம், நியான் ஆகிய மந்த வாயுக்களிலிருந்து 4 இடங்களே தள்ளி அமைந்துள்ளன. ஜெர்மானியம், டின்-லெட் ஆகியவை முறையே காலியம், இண்டியம், தாலியம் ஆகியவற்றிற்கு அடுத்தபடியாக அமைந்துள்ளன. தம் முன்னுள்ள மந்த வாயுக்களுக்கும் இவற்றிற்குமிடையே 10 இடைநிலைத் தனிமங்கள் உள்ளனவாகையால் இவை மந்த வாயுக்களிலிருந்து பல இடங்கள் தள்ளி அமைந்துள்ளன. தாலியத்தைப் பொருத்தவரை இடையில் மேலும் 14 லாந்தனைடுகளும் இடம் பெற்றுள்ளன.

இக் குடும்பத் தனிம அணுக்களின் வெளியிடத்தில் 4 எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளன. கார்பனும், சிலிக்கனும் s-,p-எலெக்ட்ரான்களை மட்டுமே கொண்டுள்ளன. மற்றத் தனிமங்களின் ஈற்றயல் கூட்டில் (ஷெல்லில்)d-எலெக்ட்ரான்களும் உள்ளன. இவ்வாருக வேறுபட்ட எலெக்ட்ரான் அமைப்புக் காரணமாக பண்பு

தனிமம்	அணு எண்	எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள்
கார்பன்	6	[He] $2s^2 \cdot 2p^2$	IV,(III),(II).
சிலிக்கன்	14	[Ne] $3s^2 \cdot 3p^2$	IV,(II).
ஜெர்மானியம்	32	[Ar] $3d^{10}, 4s^2, 4p^2$	IV,II.
டின்	50	[Kr] $4d^{10} \cdot 5s^2 \cdot 5p^2$	IV,II.
லெட்	82	[Xe] $4d^{14}, 5d^{10} \cdot 6s^2 \cdot 6p^2$	IV,II.

களிலும் வேறுபாடுகள் காணப்படுகின்றன. கார்பனும் சிலிக்கனும் தொகுதியிலுள்ள மற்றத் தனிமங்களிலிருந்து வேறுபடுகின்றன. ஜெர்மானியம், டின், லெட் ஆகிய மூன்றும் படிப்படியான பண்பு மாற்றத்தைக் காட்டுகின்றன. உலோகக் குடும்பங்களை அடுத்தும் அலோகக் குடும்பங்களுக்கு முன்பும் மையமாக இத்தொகுதி அமைந்துள்ளதால் இதிலுள்ள தனிமங்கள் பொதுவாக ஈரியல்புடையவை.

7-3. பொதுப் பண்புகள்

படிப்படியான பண்புகள் மாற்றம் : தனிமங்களுடைய அணு எண்களின் அதிகரிப்பிற்கேற்ப அவற்றின் ஒப்படர்த்தி, அணு பருமன், சகபிணைப்பு ஆரம் ஆகியவை அதிகரித்துக் கொண்டே செல்லுகின்றன. ஆனால் அணுஎண் அதிகரிக்கும்போது உருகுநிலை, கொதிநிலை, அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம், எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல் ஆகியவை குறைந்து கொண்டே செல்லுகின்றன.

7-4. உலோக, அலோக இயல்புகள்

இத்தொகுதியிலுள்ள தனிமங்கள் படிப்படியாக அலோகப் பண்புகளிலிருந்து உலோகப் பண்புடையனவாக மாறுவது குறிப்பிடத் தக்கதாகும். கார்பனும், சிலிக்கனும், அலோகங்களாகும். ஜெர்மானியம் ஓர் உலோகப் போலி (metalloid) எனப்படும்; இது ஒருசார் உலோகப் பண்புகளும், ஒருசார் அலோகப் பண்புகளும் உடைய தனிமமாகும். எனினும் இது அலோகப் பண்புகளைவிட அதிகமாக உலோகப் பண்புகளையே பெற்றுள்ளது. டின், லெட் ஆகியவை நன்கு தெரிந்த உலோகங்களாகும். இவ்வாறாக

7-2. கார்பன் குடும்பத் தனிமங்களின் இயல்பியல் மாறிலிகள்

பண்பு	C	Si	Ge	Sn	Pb
1. அணு எண்	6	14	32	50	82
2. ஐசோடோப்புகள் (நிறை எண்கள்)	12, 13	28,29, 30	70,72,73 74,76	112,114,115, 116,117,118, 119,120,122, 124	204,206, 207,208
3. அணு எடை எண்	12·01	28·06	72·60	118·70	207·21
4. அடர்த்தி (gm/ml)	3·51 (வைரம்) 2·25 (கிராஃபைட்)	2·33	5·36	7·31 (வெள்ளை நிற Sn) 5·75 (சாம்பல் நிற Sn)	11·34
5. அணுப் பருமன்	3·42 (வைரம்)	12·04	13·55	16·23	18·27
6. உருகுநிலை, -°C	3570	1414	958·5	231·8	327·5
7. கொதி நிலை -°C	4200	2600	2700	2260	1620
8. சக பிணைப்பு தூரம். Å.	0·77	1·17	1·22	1·40	1·46
9. அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம் eV.I.	11·30	8·15	8·13	7·32	7·41
10. எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்	2·5	1·8	1·8	1·8	1·8
11. M^{+4} அயனியின் ஆரம்	0·15	0·41	0·53	0·71	0·84
12. கிடைக்கும் அளவு % (எடையில்)	0·08	27·6	7×10^{-4}	4×10^{-3}	$16\times10-$

அலோகப் பண்பிலிருந்து படிப்படியாக உலோகத் தன்மை அதிகரிக்கும் நிலைத்திரிவு (transition) ஏற்படுவதற்கு இத்தொகுதி சிறந்த எடுத்துக் காட்டாகத் திகழ்கிறது.

7-5. வினைத்திறம்

கார்பனும், சிலிக்கனும் மற்றத் தனிமங்களுடன் ஒப்பிடும் போது வினைத்திறம் குறைந்தவை. கார்பன் ஆக்ஸிஜனேற்றி களாகச் செயல்படும் அமிலங்களால் வினைக்கு ஆளாகிறது. சிலிக்கன் கடுங்காரங்களுடன் வினைப்படுகிறது. ஜெர்மானியம் அமிலங்கள், காரங்கள் ஆகிய இரண்டுடனும் வினைபுரியும். டின் வினைத்திறம் கொண்டது; இது நீர்த்த அமிலங்களில் கரைகிறது. கடுங்காரங்களுடன் கொதிக்க வைக்கும்போது வினைபுரிகிறது. இவை எல்லாவற்றையும்விட லெட் வினைத்திறம் மிக்கது; ஆனால் இதன் உப்புக்களின் கரையாத தன்மையினால் இப்பண்பு மறைக்கப் படுகிறது.

7-6. சங்கிலி இணைப்பு

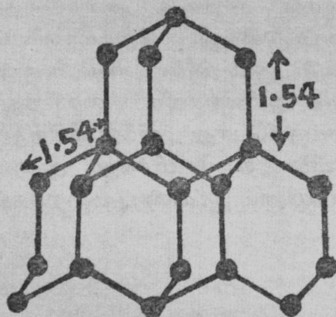
கார்பனின் தனிச்சிறப்பு அதன் அணுக்கள் ஒன்றோடொன்று இணைந்து நீண்ட சங்கிலித் தொடர்களைக் கொண்ட கரிமச் சேர் மங்களை ஆயிரக்கணக்கில் உண்டாக்குவதாகும். சங்கிலிபோல இணையும் தன்மையை (catenation)ப் பொருத்து உண்டாகும் பண்பின் வலிவு அமைகிறது. மற்றத் தனிமங்களுடைய பிணைப் பாற்றலைக் கார்பனுடைய பிணைப்பாற்றலுடன் ஒப்பிட்டு அறிய லாம்.

பிணைப்பு	பிணைப்பாற்றல் Kcal/mole	குறிப்பு.
C—C	83	எண்ணற்ற சங்கிலித் தொடர்களை உண்டாக்குதல்.
Si—Si	53	ஒரு சில சங்கிலித் தொடர்களை அமைப்பது.
Ge—Ge	40	சங்கிலித் தொடர் அமைவது இல்லை.

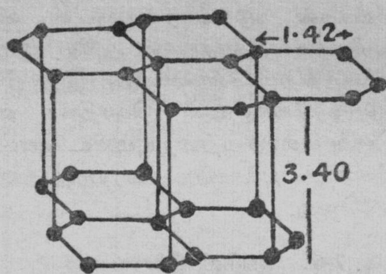
7-7. மாற்று வடிவங்கள்

கார்பன் இரண்டு படிக வடிவங்களிலும், சிலிக்கன் ஒரு படிக வடிவிலும் காணப்படுகின்றன. வைரவடிவில் கார்பன் அணுக்கள்

நான்முக அமைப்பிலும் சம தூரத்திலும் அமைந்துள்ளன. [படம். 37] C-C பிணைப்பு தூரம் 1·54 Å. இவை எலெக்ட்ரான் இணைப்புகளைக் கொண்ட சகபிணைப்புகளால் இறுகப்பற்றியுள்ளன. இவ்வமைப்பு படிகத்திற்கு அதிகமான கெட்டித்தன்மையை (திண்மையை) அளிக்கிறது.



படம் 37. வைரத்தின் உள்ளமைப்பு



படம் 38. கிராஃபைட்டின் உள்ளமைப்பு

சிலிக்கனும் வைர அமைப்பு கொண்டுள்ளது; அணுவிடை தூரம் 2·34 Å ஆகும்.

கிராஃபைட்டில் கார்பன் அடுக்குகள் ஒழுங்கான அறுகோண வலையமைப்பு (regular hexagonal network) கொண்டுள்ளன. [படம். 38] இவற்றில் C-C பிணைப்பு தூரம் 1·42 Å; அடுக்குகளிடையே தூரம் 3·40 Å ஆகும்

ஜெர்மானியம் வைர வகையைச் சேர்ந்த படிகக் கூட்டமைப்பு கொண்டுள்ளது. டின் மூன்று திண்ம வடிவங்களில் காணப்படுகின்றது.

7-8. அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்

அயனியாக்கும் மின்னழுத்தங்களிலிருந்து கார்பனைவிட சிலிக்கன் எளிதில் நேர்மின் அயனிகளை உண்டாக்கும் என அறிகிறோம். ஆனால் சிலிக்கனும் பெரும்பாலும் சகபிணைப்புச் சேர்மங்களையே உண்டாக்குகிறது.

ஜெர்மானியம், டின், லெட் ஆகியவை Sp^3– இனக்கலப்பினால் உண்டாகும் நான்முக பிணைப்புகளை உண்டாகுவதில் கார்பனையும் சிலிக்கனையும் ஒத்துள்ளனவென்றாலும், இவற்றில் 'மந்த

VI-A. துணைத்தொகுதி தனிமங்களின் அயனியாக்கும் மின்னழுத்தங்கள்

		C	Si	Ge	Sn	Pb
அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம் [e.V]	I	11·26	8·15	7·788	7·33	7·41
,,	II	24·37	16·34	15·93	14·63	15·03
,,	III	47·86	33·46	34·23	30·6	32·0
,,	IV	64·47	45·13	45·7	39·6	42·3

எலெக்ட்ரான் இணை' அயனிகளை உண்டாக்கும் இயல்பு அதிகரித்துக் கொண்டே செல்லுகிறது. லெட், தனது நிலையான உப்புக்களில் ns^2 உள்ளகத்தை (core)க் கொண்ட Pb^{2+} அயனியாக உள்ளது. இவ்வணுக்கள் குறைந்த எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றலைக் கொண்டுள்ளனவாதலால், அவற்றின் சேர்மங்களிலுள்ள பிணைப்புகள் பெரும்பாலும் அயனிப் பிணைப்புகளாக உள்ளன.

7–9. இணைதிறன்

இத் தனிமங்கள் நான்கு இணைதிறன் கொண்டவை இவற்றின் அய்னியாக்கும் மின்னழுத்தங்கள் அதிகமானவை; எனவே எளிய M^{4+} அயனிகள் நிலைத்திருப்பது சிரமமாகும். குறைந்த எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றலால் M^{4-} அயனிகள் உண்டாவது எளிதல்ல கார்பன் மோனுக்ஸைடு கார்பைலமீன்கள் போன்ற சில சேர்மங்களைத் தவிர மற்றெல்லாவற்றிலும் கார்பன் 4-இணைதிறனைக் கொண்டுள்ளது. சிலிக்கனின் இணைதிறன் எப்பொழுதும் 4-ஆகும். ஜெர்மானியமும் டின்னும் 4, 2 ஆகிய இரண்டு இணைதிறன்களைப் பெற்றுள்ளன. லெட், சாதாரணமாக 2-இணைதிறனையும், சில சேர்மங்களில் மட்டும் [$PbCl_4$, $Pb(CH_3COO)_4$,...] அரிதாக 4-இணைதிறனையும் கொண்டுள்ளது, இத் தொகுதித் தனிமங்கள் $\pm$ 4 இணைதிறன்களையும் (நேர், எதிர் ஆகிய இருவகை நான்கு இணைதிறன்களையும்) கொண்டுள்ளன.

(எ-டு): CCl_4, CH_4; $SiCl_4$, SiH_4; $GeCl_4$, GeH_4.

ஜெர்மானியம் (II), டின் (II) சேர்மங்கள், ஜெர்மானியம் (IV), டின் IV (சேர்மங்களாக மீண்டும் மாறும் தன்மையை

மிகுதியாகக் கொண்டுள்ளதால், அவை ஆக்ஸிஜனேற்றத்திற்கு ஆளாகின்றன; எனவே அவை சிறந்த ஒடுக்கிகளாகப் பயன் படுகின்றன. ஆனால் லெட் (IV) சேர்மங்கள் ஆக்ஸிஜனேற்றி களாகச் செயல்படுகின்றன.

7-10. மந்த எலெக்ட்ரான் ஜோடி (inert pair) வினைவு

இத்தனிமங்களில் வெளித்தடத்தில் $ns^2.np^2$ என்ற எலெக்ட் ரான் அமைப்புள்ளதால் +2, +4 ஆகிய இரண்டு ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளும் ஏற்படக்கூடும். எல்லா புற எலெக்ட்ரான்களும் சேர்க் கையில் ஈடுபடும்போது +4 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை ஏற்படுகிறது. இரண்டு p–எலெக்ட்ரான்கள் மட்டுமே பங்கேற்கும்போது +2 ஆக்ஸிஜனேற்றநிலை எய்தப்படுகிறது. இத்தொகுதியில் கீழுள்ள தனிமங்களில் +4 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையின் நிலைத்தன்மை குறைந்து +2 ஆக்ஸிஜனேற்றநிலை அதிகமான நிலைத்தன்மையைப் பெற்றுள்ளது.

"18 + 2 எலெக்ட்ரான் அமைப்பு" கொண்டவற்றில் (எ-டு. Hg; Ga^+, Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}) ஒருஜோடி (இணை) எலெக்ட் ரான்கள் சேர்க்கையில் பங்கு பெருமல் உள்ளன. இவை மந்த ஜோடி (inert pair) எலெக்ட்ரான்கள் எனப்படும் (Sidgwick). அதாவது, n-குவாண்ட்டம் மட்டத்திலுள்ள S-எலெக்ட்ரான் ஜோடிக்கு, அவற்றைப் பிரிப்பதற்குப் போதுமான ஆற்றல் அளிக்கப்படவில்லை.

இவ்விளைவு இத்தொகுதியில் கீழுள்ள தனிமங்களில் மேலோங்கி நிற்கிறது. Ge^{2+} ஒரு சிறந்த ஒடுக்கியாகும்; Ge^{4+} நிலையானது. Sn^{2+} சிறந்த ஒடுக்கியாகச் செயல்படுகிறது. Sn^{4+} சகபிணைப்புகளை உண்டாக்கும். Pb^{2+} அயனித் தன்மையுடையது; Pb^{4+} ஆக்ஸிஜ னேற்றியாகும்; இதனைவிட Pb^{2+} மிகவும் நிலையானது.

+2 நிலையில் தனிமங்கள் அயனிப் பிணைப்புடையதாக இருப் பதற்கு M^{2+} அயனியின் ஆரம் M^{4+}–ன் ஆரத்தைவிட அதிகமாக இருப்பது காரணமாகும். [ஃபெஜான் விதிப்படி, எதிர் அயனியின் அளவு குறைவாக இருப்பின் சகபிணைப்பு எளிதில் உண்டாகும்.]

7-11. ஹைட்ரைடுகள்

இத்தொகுதித் தனிமங்கள் சகபிணைப்புடைய, எளிதில் ஆவியாகும் ஹைட்ரைடுகளை (MH_4) த் தருகின்றன. ஹைட்ரைடு களின் எண்ணிக்கையும், அவை உண்டாக்கப்படும் எளிமையும், கார்பனிலிருந்து கீழே செல்லச் செல்ல குறைந்து கொண்டே

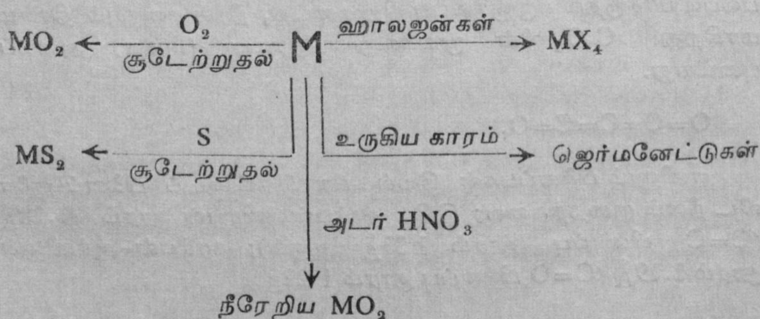
செல்லுகின்றன. கார்பன் எண்ணற்ற, நிலையான ஹைட்ரோ கார்பன்களைத் தருகிறது. சிலிக்கனும், ஜெர்மானியமும் குறைந்த எண்ணிக்கையுள்ள ஹைட்ரைடுகளையே (சிலேன்கள், ஜெர் மேன்கள் எனப்படுபவை) உண்டாக்குகின்றன. ஸ்டானேன் (Stannane, SnH_4), பிளம்பேன் (Plumbane, PbH_4) என்பவை முறையே டின், லெட் ஆகியவற்றின் ஹைட்ரைடுகளாகும். இவை நிலையற்றவை. இவற்றைத் தயாரிப்பது கடினம். குறைந்த அளவு ஹைரேஜனைக் கொண்டுள்ளன, ஹைட்ரைடுகளும் உள்ளன. எ-டு கியுப்ரின் $(CH)_x$; பாலிசிலீன் $(SiH_2)_x$; பாலிஜெர்மீன்கள் $(GeH)_x$, மற்றும் $(GeH_2)_x$.

ஹைட்ரைடுகளின் நிலைத்தன்மை குறைந்து கொண்டே செல்லுவதை, வெப்பச் சிதைவு ஏற்படும் அவற்றின் வெப்ப நிலைகளிலிருந்து அறியலாம்.

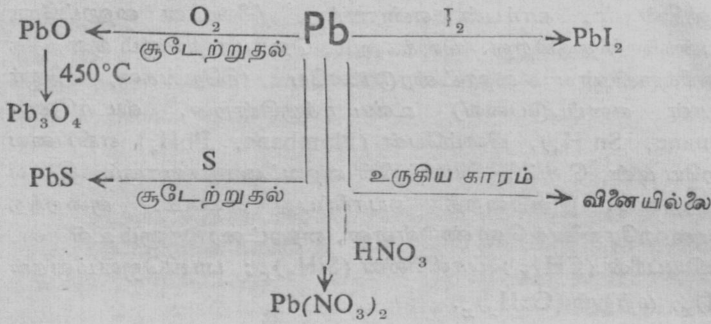
CH_4	SiH_4	GeH_4	SnH_4	PbH_4
800°C	450°C	285°C	150°C	O°C

7-12. உலோகங்களின் வினைகள்

ஜெர்மானியம், டின் ஆகியவற்றின் முக்கிய வினைகளைக் கீழ் வருமாறு குறிக்கலாம்.



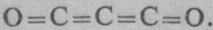
முன்பு கூறியதுபோல Pb^{4+} அயனியை எளிதில் உண்டாக்காத தன்மையினால் லெட் சற்று வேறுபட்ட வகையில் வினைகளில் ஈடு படுகிறது.



7-13. ஆக்ஸைடுகள்

இத்தொகுதித் தனிமங்களெல்லாம் MO_2 என்னும் வாய்பாடுடைய டை-யாக்ஸைடுகளைத் தருகின்றன. அணுஎண் அதிகரிப்பிற்கேற்ப ஆக்ஸைடுகளின் அமிலப்பண்பு படிப்படியாகக் குறைகிறது. CO_2, SiO_2 ஆகியவை அமிலப் பண்புடையவை. GeO_2 அவ்வளவு அமிலப் பண்புடையதல்ல. SnO_2, PbO_2 ஆகியவை ஈரியல்புள்ளவை.

கார்பன் சப்-ஆக்ஸைடு, C_3O_2, என்னும் வாயு மெலோனிக் அமிலம் அல்லது அதன் எஸ்டர்களிலொன்றை P_2O_5-உடன் சூடேற்றும்போது உண்டாகிறது. உலர்நிலையில் இது ஓரளவு நிலையாக உள்ளது; ஆனல் இலேசாகச் சூடேற்றும்போது எளிதில் பலபடியாகிறது. இவ்வாறு உண்டாகும் நீர்மம் (கொ. நி. 6°C) பலபடியாக்குதல் கருஞ்சிவப்பு நிறமுடைய, நீரில் கரையும் திண்மமாகிறது. C_3O_2 வின் மூலக்கூறு நேரான (linear) அமைப்புடையது.



$$O=C=C=C=O.$$

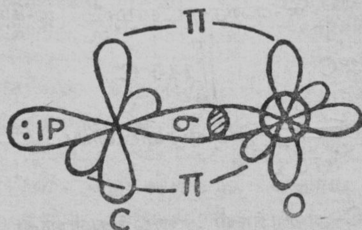
எனினும் பிணைப்புகள் இயல்பான இரட்டைப் பிணைப்புகளை விட நீளம் குறைந்தவை; இதில் கார்பன்-கார்பன் தூரம் 1.28Å (C=C பிணைப்பு தூரம் 1.33Å ஆகும்); கார்பன்-ஆக்ஸிஜன் தூரம் 1.19Å (C=O பிணைப்பு தூரம் 1·22Å).

கார்பன் மோனக்ஸைடு, CO, ஃபார்மிக் அமிலத்திலிருந்து நீரகற்றித் தயாரிக்கலாம். பெருமளவுகளில் கார்பனும் CO_2-ம் உயர் வெப்பநிலைகளில் வினைபுரியும்போது இதனைப் பெறலாம்.



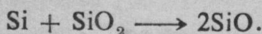
$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$$

கார்பன் மோனாக்ஸைடு மூலக்கூறிலுள்ள π-பிணைப்புகள் உள்ளன. [படம் 39]



படம் 39. CO–மூலக்கூறில் π-பிணைப்பு

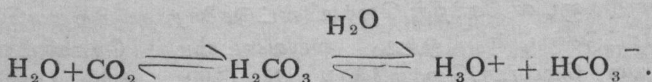
சிலிக்கன் மோனாக்ஸைடு, SiO, உயர் வெப்பநிலையில் SiO_2 –உடன் சிலிக்கனைச் சேர்த்து ஒடுக்கும்போது உண்டாகலாம்.



$$Si + SiO_2 \longrightarrow 2SiO.$$

எனினும் சாதாரண வெப்பநிலையில் உளதாம் தன்மை (வாழ்வு; existence) ஐயத்திற்குரியதாக உள்ளது. (Geller & Thurmond, 1955).

கார்பன் டை-யாக்ஸைடு, CO_2, சாதாரண வெப்பநிலையில் மிக்க நிலையான கார்பன் ஆக்ஸைடாகும். இது தி.வெ.அ (N.T.P) –யில் நீரில் கரைந்து 0·04 மோலார் கரைசலைத் தருகிறது; இது சிறிதளவு அயனிகளாகும் தன்மையுடையது.



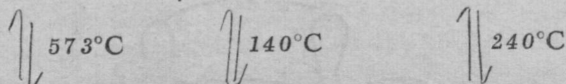
$$H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H_2CO_3 \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + HCO_3^- .$$

வெப்பநிலை உயரும்போது சமநிலை இடப்பக்கம் நோக்கி நகரும்; எனவே வாயு முழுவதையும் நீரிலிருந்து வெளியேற்றலாம். CO_2 மூலக்கூறு நேரான (linear) அமைப்புடையது. இதில் கார்பன்-ஆக்ஸிஜன் பிணைப்பு தூரம் 1.15Å ஆகும். C=O பிணைப்பு தூரம் 1·22Å) ஒன்றிற்கொன்று செங்குத்தான தளங்களில் இரண்டு π–பிணைப்பு அமைப்புகள் இருக்கும்; இவை எல்லா மையங்களிலும் பரவி நிற்றலால் ஒவ்வொரு பிணைப்பும் அரை π பிணைப்பிற்குச் சற்று அதிகமானதாக இருக்கும்.

சிலிக்கன் டை-யாக்ஸைடு, SiO_2, கார்பன்-டை-யாக்ஸைடைப் போல வெவ்வேறான (discrete) மூலக்கூறுகளாக இல்லாமல் முப்பரிமாண அமைப்பாக (three dimensional system) உள்ளது; எல்லையின்றி பரவலாக அமையும் இச்சேர்மங்கள் உயர் உருகுநிலையுடைய திண்மங்களாகும். சிலிக்கா மூன்று வடிவங்களில்-படிகக்

கல் (quartz), டிரை-டைமைட், கிரிஸ்டோபலைட்—கிடைக்கிறது. இவை குறைந்த வெப்பநிலை வடிவங்களையும் (α), உயர்ந்த வெப்ப மாற்று-வடிவங்களையும் (β) கொண்டுள்ளன.

α-குவார்ட்ஸ் α-டிரைடைமைட் α-கிரிஸ்டோபலைட்



β-குவார்ட்ஸ் ⇌ (870°C) β-டிரைடைமைட் ⇌ (1470°C) β-கிரிஸ்டோபலைட்

வைரத்தில், C-அணுக்கள் அமைந்துள்ளது போல, கிரிஸ்டோபலைட்டில், Si-அணுக்கள் அமைந்துள்ளன; ஆனால் இரு அணுக்களிடையே ஆக்ஸிஜன் அணுவும் அமைந்துள்ளது. இவ்வடிவங்கள் ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்றாக மெதுவாக மாற்றமடையும். மூன்று வடிவங்களும் இயற்கையில் காணப்படுகின்றன.

காரக் கரைசலிலுள்ள pb^{2+}-ஐ ஆக்ஸினேற்றமடையச் செய்து pbO_2 தயாரிக்கப்படுகிறது. GeO_2, SnO_2, pbO_2 ஆகியவை ரூட்டைல் (Rutile) வகையைச் சேர்ந்த உள்ளமைப்பு கொண்டவைகளாகும். GeO_2 படிகக்கல் (Quartz) போன்ற உள்ளமைப்பையும் பெற்றுள்ளது; இது 1033°C-க்கு மேல் நிலையானது. புதிதாக வீழ்படிவாக்கப்பட்ட ஜெர்மானியம்-டை-யாக்ஸைடு முன்பு ஜெர்மானிக் அமிலம் எனக் கூறப்பட்டு வந்தாலும் குறிப்பிட்ட நீரிணைந்த சேர்மம் (hydrate) இருப்பதற்கான X-கதிர் சான்று கிடையாது (Braner & Renner, 1955). எனினும் GeO_2 கார ஆக்ஸைடுகளுடன் சேர்ந்து ஜெர்மனேட்டுகளைத் தருகிறது; இவை சிலிக்கேட்டுகளுடன் ஒத்த வடிவுடைமை கொண்டவை. சோடியம் மெட்டா-ஜெர்மனேட், Na_2GeO_3, நீரில் கரையும். $GeCl_4$-ஐ ஆல்கஹாலிலுள்ள NaOEt-உடன் ஆவி மீள்கொதிப்பு (reflux) மூலம் சூடேற்றினால் டெட்ரா-ஈத்தைல் ஜெர்மனேட் $Ge(OEt)_4$ கிடைக்கிறது; இதன் ஆல்கஹால் கரைசலுடன் சேர்த்தால் நீரேறிய GeO_2 களியாக (gel)க் கிடைக்கிறது. இதிலிருந்து குறைக்கப்பட்ட அழுத்தத்தில் ஆல்கஹாலை அகற்றினால் பரப்புக் கவர்ச்சிப் பண்புகளுடைய கெட்டியான பொருள் கிடைக்கிறது; இது சிலிக்கா களியை (silica gel) ஒத்த இயல்புகளையுடையதாகும்.

கார உலோக ஸ்டானேட்டுகளும், பிளம்பேட்டுகளும் $-Sn(OH)_6^{2-}$ எண்முக அயனிகளைக் கொண்ட மூன்று நீருடைய சேர்மங்களை (trihydrates)த் தருகின்றன, இவை ஒன்றோடொன்

றுடனும் ஒத்த வடிவுடையவை. டை-யாக்ஸைடுகள் F^-,Cl^- அயனிகள் முன்னிலையில் மட்டுமே அமிலங்களில் கரைகின்றன.

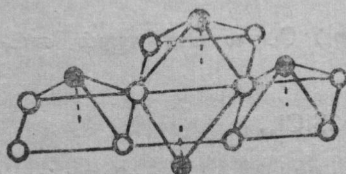
PbO_2-ஐ வெப்பச் சிதைவுறும்போது கிடைக்கும் விளை பொருள்களை ஆராய்ந்ததில் PbO_2, Pb_3O_4 ஆகியவற்றிற் கிடையே இரண்டு இடைநிலைப் பொருள்கள் திட்டமான அமைப் பில்லாத நிலைமைகள் தோன்றுவது தெரிய வந்தது. அவை Pb_7O_{11}, Pb_2O_3-ஆகிய அமைப்பை நெருங்கியவை யெனப் புலப்பட்டது, (Butler & Copp, 1956).

மோனுக்ஸைடுகள், குறிப்பாக Sno, PbO, ஈரியல்புடையவை யாயினும் அமிலப்பண்பில் குறைந்தவைகளே யாகும். $GeCl_4$-கரைசலுடன் NaOH-ஐச் சேர்க்கும்போது கிடைக்கும் மஞ்சள்நிற வீழ்படிவை மந்தச் சூழலில் சூடேற்றினுல் கறுப்புநிற GeO–கிடைக்கிறது. ஜெர்மானியம் உலோகத்தை 800°C-யில் CO_2–உடன் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து தயாரிக்கப்பட்டது, (Gastinger 1935).



$$Ge + CO_2 \longrightarrow GeO + CO$$

கறுப்புப் படிகமான SnO, மஞ்சள்நிற PbO இரண்டும் அடுக்கு கூட்டமைப்பைக் கொண்டுள்ள நாற்கோண வடிவுடையன வாகும் (tetragonal with layer lattices). இதில் ஒவ்வொரு உலோக அணுவும் தனக்கு ஒரு பக்கத்தில் சதுர வடிவில் அமைந்துள்ள நான்கு ஆக்ஸிஜன் அணுக்களுடன் பிணைக்கப்பட் டுள்ளது. அடுத்துள்ள அடுக்குகள் உலோக-உலோக பிணைப்பு களால் இறுகப் பற்றியுள்ளன. (படம் 40)



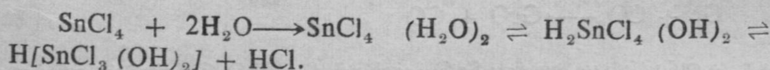
படம் 40. PbO-உள்ளமைப்பு

7-14 ஹாலைடுகள்

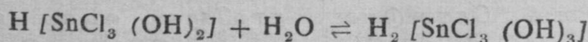
இத் தனிமங்கள் டெட்ரா ஹாலைடுகளை உண்டாக்குகின்றன. CF_4, SiF_4-ஆகியவை வாயுக்கள்; CCl_4,$SiCl_4$-நீர்மங்கள்; CBr_4, CI_4, SiI_4-திண்மங்கள். CCl_4 ஐத்-தயாரிக்க CS_2-ல் Cl_2-ஐச் சிறிதளவு அயோடின் முன்னிலையில் செலுத்தப்படுகிறது.

$CS_2 + 3Cl_2 \longrightarrow S_2Cl_2 + CCl_4$ (கொ.நி. 138°C) (கொ.நி. 76.7°C) ஃபுளூரைட், சிலிக்கா கலவையுடன் அடர் H_2SO_4 வினை புரிந்து SiF_4 தயாரிக்கப்படுகிறது. 200°C-ல் கிராஃபைட்டில் ஃபுளூரின் நுழைந்து (CF)n-என்னும் இடைச் செருகல் சேர் மத்தைத் தருகிறது. உயர் வெப்ப நிலையில் CF_4, C_2F_4, C_2F_6, C_2F_8-ஆகியவற்றின் கலவை கிடைக்கிறது. GeF_4 என்னும் சேர் மம் SiF_4-ஐப் போல வாயுவாகும். ஜெர்மானியம், டின், லெட்-ஆகிய மூன்றின் டெட்ரா-குளோரைடுகளும் ஜெர்மன், டின் ஆகிய வற்றின் புரோமைடுகளும் நீர்மங்களாகும். GeI_4, SnI_4–ஆகியவை திண்மங்கள். SnF_4 705°ல் பதங்கமாகிறது; PbF_4 600°-ல் உருகுகிறது. இவை இரண்டும் அயனிப் பண்பை அதிகமாகப் பெற்றுள்ளன.

இந்த டெட்ரா-ஹாலைடுகள் நீராற் சிதைவுற்று அணைவுச் சேர்மங்களைத் தருகின்றன. $SnCl_4$-நீராற் சிதைவடையும்போது $[SnCl_3(OH)_3]^{2-}$ அயனியின் உப்பு உண்டாகிறது; உலோக அணுவுடன் நீர் மூலக்கூறுகள் ஒருங்கிணைதலால் நீராற் சிதைவு துவங்கி வைக்கப்படுகிறது.



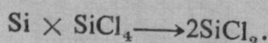
$$SnCl_4 + 2H_2O \longrightarrow SnCl_4\ (H_2O)_2 \rightleftharpoons H_2SnCl_4\ (OH)_2 \rightleftharpoons H[SnCl_3\ (OH)_2] + HCl.$$



$$H\ [SnCl_3\ (OH)_2] + H_2O \rightleftharpoons H_2\ [SnCl_3\ (OH)_3]$$

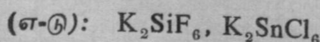
டின் (IV) குளோரைடுடன் குறைந்த அளவு நீர் சேர்க்கப் படும்போது $SnCl_4\ 5H_2O$ என்னும் படிக நீருடைய உப்பு உண்டா கிறது. $SnCl_4$-உடன் ஒப்பிடும்போது இச் சேர்மத்தின் அயனிப் பண்பிற்கு " காரணமாக இருப்பது $[Sn(H_2O)_4]^{4+}$ அணைவு அயனியாகும்.

Ge, Sn, Pb-ஐப் போல சிலிக்கனும் டை-குளோரைடைத் தருகிறது.

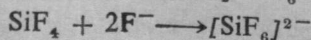


$$Si \times SiCl_4 \longrightarrow 2SiCl_2.$$

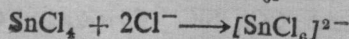
இத் தனிமங்களின் டை-ஹாலைடுகள் $[MX_6]^{2-}$-போன்ற அணைவுச் சேர்மங்களைத் தருகின்றன.



(எ-டு): K_2SiF_6, K_2SnCl_6

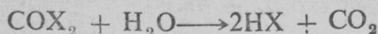


$$SiF_4 + 2F^- \longrightarrow [SiF_6]^{2-}$$



$$SnCl_4 + 2Cl^- \longrightarrow [SnCl_6]^{2-}$$

கார்பன் ஆக்ஸோ ஹாலைடுகளைத் தருகிறது: COF_2, $COCl_2$ -என்பவை நிறமற்ற வாயுக்கள். இவை ஒரு தளமான (Planar) உள்ளமைப்புடையவை. $COBr_2$-நீரற்ற நீர்மமாகும். இச் சேர்மங்கள் எளிதில் நீராற் சிதைவுறும்.



$$COX_2 + H_2O \longrightarrow 2HX + CO_2$$

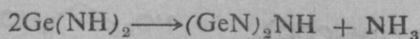
7-15. சல்ஃபைடுகள்

GeS_2 தனிமங்களின் நேரடிச் சேர்க்கையினுல் தயாரிக்கப் படுகிறது. ஆனுல் டின்னும் சல்ஃபரும், NH_4Cl முன்னிலையில் தான் வினைபுரிந்து SNS_2-ஐக் கொடுக்கின்றன. GeS_2 படிகக்கல் போன்ற உள்ளமைப்பும் SnS_2 காட்மியம் அயோடைடு வகையைச் சேர்ந்த அடுக்கு கூட்டமைப்பும் கொண்டுள்ளன. இச்சேர்மங்களை அமிலங்கலந்த ஜெர்மனேட், ஸ்டேனேட் கரைசல்களுடன் H_2S சேர்த்து வீழ்படிவுகளாகப் பெறலாம். இவ்வீழ் படிவுகளைக் கார உலோக சல்ஃபைடுகளில் மீண்டும் கரைத்தால் தயோ ஜெர்மனேட்டுகள் மற்றும் தயோ ஸ்டேனேட்டுகள் கிடைக்கின்றன. $Na_2SnS_3 \cdot 8H_2O$, $Na_2SnS_4 \cdot 18H_2O$ ஆகியவை பிரித்தெடுக்கப்பட்டுள்ளன. ஆனுல் கரைசலிலிருந்து தயோ ஜெர்மனேட்டு கிடைக்கப் பெறவில்லை.

500°C-ல் ஹைட்ரஜனில் GeS_2-ஐ ஒடுக்கி கறுப்புநிற CeS தயாரிக்கப்படுகிறது. டின்னை 900°-ல் சல்ஃபருடன் சூடேற்றும் போது SnS சாம்பல் நிறத் திண்மமாகக் கிடைக்கிறது. டின் (II) உப்புக்கரைசல் வழியே H_2S-ஐச் செலுத்தினுல் பழுப்புநிற வீழ் படிவாகக் கிடைக்கிறது. இது கார உலோக சல்ஃபைடில் கரையாது; ஆனுல் மஞ்சள் அம்மோனியம் சல்ஃபைடு போன்ற பாலி சல்ஃபைடுகளில் கரைந்து தயோ-ஸ்டேனேட்டுகளைத் தரும் PbS –சேர்மம் அயனி சேர்மமான NaCl-ன் படிக கூட்டமைப்புடன் படிகமாகிறது. இது PbO-ன் அடுக்கு கூட்டமைப்பிலிருந்து வேறு படுவதைக் காணலாம்.

7-16. நைட்ரஜன் சேர்மங்கள்

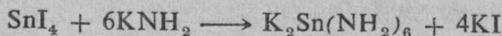
ஜெர்மானியம் டெட்ரா-அயோடைடை அம்மோனியாவுடன் வினைபடுத்தும்போது $Ge(NH)_2$ சேர்மம் உண்டாகிறது. இதனை 150°-க்குச் சூடேற்றினுல் ஜெர்மானமாக (germanam) மாற்றப் படுகிறது.



$$2Ge(NH)_2 \longrightarrow (GeN)_2NH + NH_3$$

இதனை மேலும் சூடேற்றும்போது நைட்ரைடைத் Ge_3N_4, தருகிறது. ஜெர்மானியம்-டை அயோடைடு அம்மோனியாத் திரவத்துடன் வினைபுரிந்து இமைடைக், Ge:NH, கொடுக்கிறது.

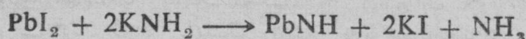
டின் (IV) அயோடைடு பொட்டாசமைடுடன் வினைபுரியும் போது பொட்டாசியம் அம்மோனோஸ்டேனேட் உண்டாகிறது. (அமைடு அல்லது இமைடு கிடைப்பதில்லை):



$$SnI_4 + 6KNH_2 \longrightarrow K_2Sn(NH_2)_6 + 4KI$$

டின் உலோக நீர்ம அம்மோனியாவிலுள்ள KNH_2-உடன் வினைபுரிந்து $KSn(NH_2)_3$-ஐத் தருகிறது. இது மிகுதியான KNH_2 முன்னிலையில் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து மேற்கூறிய அம்மோனியம் ஸ்டேனேட்டாக மாறுகிறது.

லெட் அயோடைடு நீர்ம அம்மோனியாவிலுள்ள KNH_2 உடன் வினைபுரிந்து இமைடைத் தருகிறது.

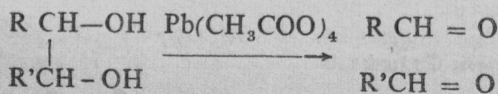


$$PbI_2 + 2KNH_2 \longrightarrow PbNH + 2KI + NH_3$$

7-17. ஆக்ஸி-அமில உப்புக்கள்

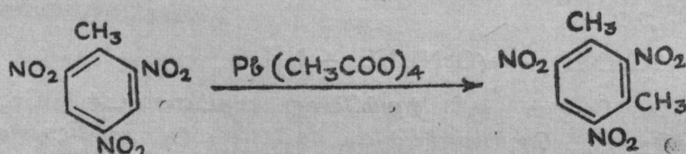
இவ்வகை உப்புக்களில் லெட்டின் உப்புக்களே குறிப்பிடத் தகுந்தவையாகும். லெட் II உப்புக்கள் நீரில் மிகச் சிறிதளவே கரையும். $PbSO_4$, $PbCrO_4$, PbC_2O_4-ஆகியவை பேரியம் உப்புக்களை ஒத்துள்ளன. Pb^{2+} அயனியும் (1.32Å), Ba^{2+} அயனியும் (1.29 Å) அளவல் ஒத்துள்ளன. லெட் அசெட்டேட், $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$, நீரில் எளிதில் கரையும்; இவ்வுப்பு ஓரளவு அயனிகளாகப் பிரிகிறது.

லெட் (IV) (ஆக்ஸி அமில உப்புக்களில் நிலையானது, லெட் டெட்ரா-அசெட்டேட், $Pb(CH_3COO)_4$, ஆகும். சூடான அசெட்டிக் அமிலத்தில் Pb_3O_4-ன் கரைசலைக் குளிர்விக்கும் போது இது வெண்மையான ஊசி வடிவப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இது கரிம சேர்மங்களுக்கு ஆக்ஸிஜனேற்றியாகப் பயன்படுகிறது.

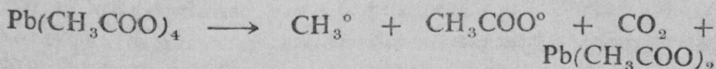


$$\begin{array}{l} R\,CH-OH \\ \quad | \\ R'CH-OH \end{array} \xrightarrow{Pb(CH_3COO)_4} \begin{array}{l} R\,CH = O \\ \\ R'CH = O \end{array}$$

மீத்தைல் தொகுதியேற்றும் வினைபொருளாகவும் (Methylating agent) பயன்படுகிறது.



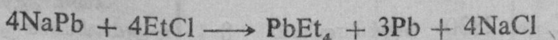
இது டெட்ரா அசெட்டேட் வெப்பச் சிதைவுற்றுத் தரும் மீத்தைல் உறுப்பு பங்கேற்கும் தனி உறுப்பு வினையாக (free radical) இருக்கலாம்.



$$Pb(CH_3COO)_4 \longrightarrow CH_3^{\circ} + CH_3COO^{\circ} + CO_2 + Pb(CH_3COO)_2$$

7-18. லெட் டெட்ரா-ஈத்தைல்

இது வாணிபத்துறையில் பயன்படும் லெட்டின் சேர்மமாகும். உள்வெப்பாலையில் வெடிப்புத் தடுக்கும் பொருளாக (anti-knock) இச்சேர்மம் மலிவுவகை பெட்ரோல்களுடன் சேர்க்கப்படுகிறது. வெடிப்பு ஏற்படும்போது இது வெப்பச் சிதைவுற்று ஈத்தைல் தனி உறுப்புகளை (ethyl radicals) உண்டாக்கும்; இவை ஆக்ஸிஜனேற்ற சங்கிலித் தொடர்வினைகளை (chain reactions) தொடர்பற்று போகச் செய்கின்றன. இச் சேர்மம் உள்ளிட தகன எஞ்சின்களில் (internal combustion engines) பயன்படுகிறது. இதனை சோடியம் லெட் உலோகக் கலவை மீது ஈத்தைல் குளோரைடு ஆவியைச் செலுத்தித் தயாரிக்கலாம்.



$$4NaPb + 4EtCl \longrightarrow PbEt_4 + 3Pb + 4NaCl$$

7-19. உலோக இடைச்சேர்மங்கள் (**Intermetallic compounds**)

கார உலோகங்களுடன் டின்னும் லெட்டும் உலோக இடைச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகின்றன. நீர்ம அம்மோனியாவில் சோடியத்தின் கரைசல்களில் லெட் கரையும்போது ஆழ்ந்த நிறமுடைய நீர்மத்தைத் தருகிறது. அம்மோனியாவில் கரைந்துள்ள சோடியம், லெட் அயோடைடு கரைசல்களைத் தரமிடும் போது பாலி-பிளம்பைடுகள் உண்டாகின்றன எனக் காட்டப் பட்டுள்ளது; உண்டாகும் சேர்மங்களாவன, Na_4Pb_7, Na_4Pb_9. மேற்கூறிய கரைசலை மின்னாற் பகுக்கும்போது சோடியம் எதிர்மின் முனையிலும் லெட் நேர்மின்முனையிலும் வெளிப்படுகின்றன. கரைசலை ஆவியாக்கும்போது $[Na(NH_3)x]_4\ Pb_9$ என்னும் சேர்மம் (polyanionic compound) உண்டாகிறது; இது அம்மோனியாவை இழந்து, காற்றுப்பட்டால் தீப்பற்றும் தன்மையுடைய (pyrophoric) Na_4Pb_9-ஐக் கொடுக்கிறது.

7 (a). ஜெர்மானியம்

(Germanium)

அணு எண் →	32		72·59	← அணு எடை எண்
அடர்த்தி கி./மி.லி. →	5·35		4	← ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை
உருகு நிலை, °C →	958	Ge	1·8	← எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
கொதிநிலை, °C →	2830	ஜெர்மானியம்	8·1	← அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு →	$[Ar]3d^{10}.4s^2.4p^2$			
		வைர வடிவம்		← படிக அணிக்கோவை

7-20. வரலாறு

மெண்டலீஃப் (1872) அப்பொழுது கண்டுபிடிக்கப்படாத சில தனிமங்கள் விரைவிலேயே கண்டுபிடிக்கப்படலாம் என்று முன்கூட்டியே கூறியதோடன்றி தனது 'தனிம அட்டவணையில் அவைகளுக்கென இடங்களையும் ஒதுக்கி வைத்தார். ஜெர்மானியம் என்பது மெண்டலீஃப் முன் கூட்டிக் கூறிய தனிமங்களுள் ஒன்று; இதற்கு அவர் இட்ட பெயர் ''எக்க-சிலிக்கன்'' (Eka-Silicon) என்பதாகும். விங்க்ளர் (winkler) என்பவர் இதனை 1885-ம் ஆண்டில் கண்டுபிடித்தார். தனது தாய் நாட்டின் பெயரால் இதற்கு ஜெர்மானியம் என்று பெயரிட்டார். ஆர்ஜிரோடைட் (Argyrodite) என்ற சில்வரின் புதிய தாதுவினை இவர் பகுத்தாய்ந்த

பொழுது அதன் இயைபுறுப்புக்களின் மொத்தம் 6-7% குறைவாக இருப்பதைக் கண்டார். இதுவரை கண்டுபிடிக்கப்படாத தனிமமொன்று தாதுவில் இருப்பதாலேயே இக்குறைவு ஏற்படுகிறது என்பது கண்டறியப்பட்டது. இப்புதியத் தனிமமே மெண்டலீஃப் குறிப்பிட்ட எக்க-சிலிக்கன் எனத் தெரிய வந்தது. மெண்டலீஃப் முன்கூட்டியே கூறிய எக்க-சிலிக்கனின் பண்புகளும் புதியதாகக் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட ஜெர்மானியத்தின் பண்புகளும் மிகவும் ஒத்திருந்தன.

பண்பு	எக்க-சிலிக்கன்	ஜெர்மானியம்
அணு எடை எண்	72	72·60
ஒப்படர்த்தி	5·5	5·35
சுயவெப்பம்	0·073	0·076
இணைதிறன்	4	4
ஆக்ஸைடின் வாய்பாடு	EsO_2	GeO_2
ஆக்ஸைடின் அடர்த்தி	4·7	4·7
குளோரைடின் வாய்பாடு	$EsCl_4$	$GeCl_4$
குளோரைடின் கொதிநிலை	$\angle$100°	83°

இத்தனிமம் அரிதாகக் கிடைத்தமையால் விங்க்ளர் ஆராய்ச்சிக்குப் பின்னர் சுமார் 30 ஆண்டுகள் வரை இத்தனிமம் பற்றிய வேதியலில் முன்னேற்றம் ஏதும் ஏற்படவில்லை. தென் ஆஃப்ரிக்காவில் ஜெர்மானைட் என்ற தாது கண்டுபிடிக்கப்பட்ட பின்னரே இவ்வுலோகம் பற்றிய விரிவான ஆராய்ச்சிகள் நடத்தப்பட்டன. இவ்வாராய்ச்சியில் டென்னிஸ் (Dennis, 1921), ஸ்வார்ட்ஸ் (Schwarz, 1929) ஆகியோரின் பங்கு குறிப்பிடத் தக்கதாகும்.

7-21. கனிப்பொருளியல்

ஜெர்மானியம் மிக அரிதாகக் கிடைக்கும் சில கனிமங்களிலேயே காணக் கிடைக்கிறது. அதன் கனிமங்களாவன:

(1) ஆர்ஜிரோ டைட் (Argyrodite)
$4Ag_2S.\ GeS_2$ (சில்வர் சல்போ ஜெர்மனேட்), Ge 5-7%.

(2) ஜெர்மானைட் (Germanite)
cu5 (cu, Fe)6 AsGe s_{12} (காப்பர் அயர்ன் தயோ ஜெர்மனேட்), 6%Ge.

(3) கான்ஃபீல்டைட் (Canfieldite), Ag8 (Ge, Sn) S6. இவை தவிர அரிதாகக் கிடைக்கும் பின்வரும் தாதுக்களில் ஜெர்மானியம் மாசாகக் கலந்துள்ளது: சாமார்ஸ்-கைட் (1.5% Ge), டான்டலைட் (0.01%Ge), மற்றும் கடோலினைட் தாது. குறைந்த சாம்பல் அளவுடைய நிலக்கரியின் சாம்பலிலும் ஜெர்மானியத்தின் வீத அளவைப் பெருக்க முடியும். இங்கிலாந்தில் நார்த்தம்பர்லாந்திலுள்ள நிலக்கரிச் சுரங்கங்களில், நிலக்கரிப் படுகைகளுக்கிடையேயுள்ள தளர்த்தியான படுகையில் ஜெர் மானியம் காணப்படுவதால் இத்தனிமத்தைப் பெற மூலப் பொருளாக இது பயன்படுகிறது. (Morgan, 1937).

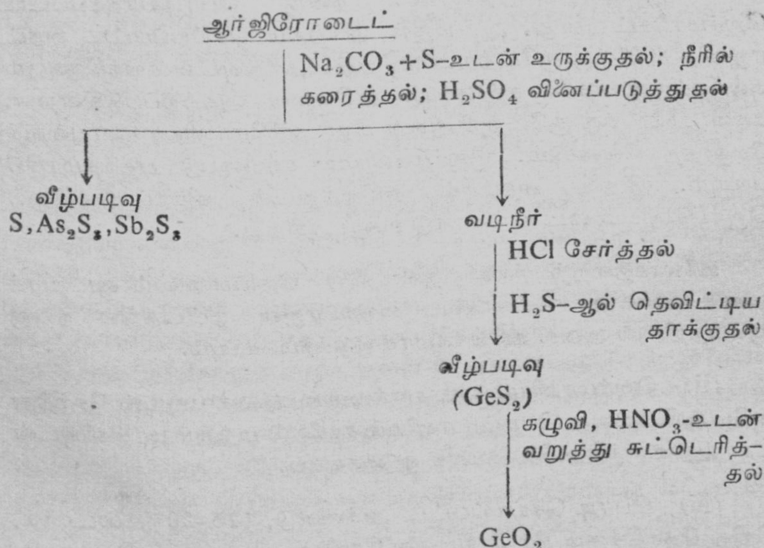
7-22. பிரித்தெடுத்தல்

ஜெர்மானியக் கனிமங்களில் சில்வர், காப்பர், ஸிங்க், காட்மியம், டைட்டேனியம், டின், லெட், போன்றவை மாசுக் களாகக் கலந்துள்ளன.

(1) ஆர்ஜிரோடைட் தாதுவிலிருந்து:

(i) விங்க்ளர் முறை: நன்கு பொடியாக்கப்பட்ட தாதுவை சோடியம் கார்பனேட், சல்ஃபர் ஆகியவற்றுடன் சேர்த்து செஞ்சூட்டு நிலைக்கு வெப்பப்படுத்த வேண்டும். வினை பொருளை நீரில் கரைத்தெடுத்து அதிலுள்ள சோடியம் சல்ஃபைடைச் சிதைவுறச் செய்வதற்குப் போதுமான சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் வினைக்குட்படுத்த வேண்டும். கரைசலை ஒரு நாள் தங்க வைத்து சல்ஃபர் ஆர்சனிக் சல்ஃபைடு, ஆன்ட்டிமனி சல்ஃபைடு ஆகியவை அடங்கிய வீழ்படிவை பிரித்தெடுக்க வேண்டும். பின்னர் வடிநீருடன், ஓர் வீழ்படிவு (GeS_2) உண்டாகும் வரை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்க்க வேண்டும். ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைச் செலுத்தி கரைசலைத் தெவிட்டியதாக்கியப் பின்னர் வடிகட்டப்படுகிறது. ஜெர்மானியம் சல்ஃபைடு வெண்மையான, உறுமொத்தையான (voluminous) வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது; இதனை ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு கலந்த ஆல்கா ஹாலால் கழுவவேண்டும். சல்ஃபைடை நைட்ரிக் அமிலத்துடன் கலந்து குறைந்த வெப்ப நிலையில் வறுத்த பின்னர் சுட்டெரிக்க வேண்டும். ஜெர்மானிய ஆக்ஸைடு உண்டாகிறது.

செயல்முறைச் சுருக்கம்



(ii) தாதுவை பொட்டாஸியம் ஹைட்ரோ சல்ஃபேட்டுடன் சேர்த்து உருக்க வேண்டும். கிடைக்கும் விளைபொருளை ஹைட்ரஜன் குளோரைடுடன் சேர்த்துச் சூடேற்றி அயர்ன் அகற்றப் படுகிறது. பின்னர் இதனை அம்மோனியம் சல்ஃபைடுடன் சில நாட்களுக்கு வினைபுரிய விட வேண்டும். பின்னர் கரைசலிலிருந்து விங்க்ளர் முறையைக் கையாண்டு ஜெர்மானியம் பிரித்தெடுக்கப் படுகிறது.

(2) ஜெர்மானைட் தாதுவிலிருந்து: (i) நன்கு பொடி செய்யப் பட்ட தாதுவை நைட்ரிக், சல்ஃபியூரிக் அமிலங்கள் சேர்ந்த கலவையுடன் வினைப்படுத்த வேண்டும். இம்முறையில் ஜெர் மானியம் தாக்கப்பட்டு ஜெர்மானியம் டை ஆக்ஸைடாகப் பிரிகிறது. இதனை 20% ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரைத் தால் டெட்ரா குளோரைடாக மாறுகிறது. எளிதில் ஆவியாகும் இச்சேர்மத்தை காய்ச்சி வடித்தல் மூலம் மற்ற மாசுக்களிலிருந்து பிரித்து நீரில் சேர்க்கலாம். இது நீராற் சிதைவுற்று தூய ஜெர் மானியம் டை யாக்ஸைடு உண்டாகிறது; பின்னர் இதிலிருந்து நீரை அகற்ற வேண்டும். இதனை பொட்டாஸியம் சயனைடு மற்றும் மரக்கரியுடன் சேர்த்து உருக்கியோ, ஹைட்ரஜன் முன்னிலையில் நன்கு சூடேற்றியோ உலோகமாக ஒடுக்கலாம்.

(ii) ஜான்ஸன் என்பவரின் கருத்துப்படி அதிக அளவில் தாதுக்களைப் பயன்படுத்தும்பொழுது உலர் முறைகளே சிறந்தவை யென கையாளப்படுகின்றன. நன்கு பொடியாக்கப்பட்ட ஜெர்மானைட் தாது, ஆக்ஸிஜன் அகற்றம் செய்யப்பட்ட நைட்ரஜனில் 800°-க்கு சூடேற்றப்படுகிறது. தாதுவுடன் கலந்திருக்கும் சல்ஃபர் ஆர்சனிக் சல்ஃபைடு ஆகியவை அகற்றப்படுகின்றன. கசடை 825°-க்கு சூடேற்றி அதன் மீது அம்மோனியா வாயுவைச் செலுத்த வேண்டும். ஜெர்மானியம் சல்ஃபைடு பதங்கமாகிப் படியும். இதனை நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தினால் ஜெர்மானியம் டை யாக்ஸைடு உண்டாகிறது.

உலோகத்தைத் தயாரித்தல்: (i) ஜெர்மானியம் டை யாக்ஸைடு அல்லது சல்ஃபைடை ஹைட்ரஜன் ஓட்டத்தில் நன்கு சூடேற்றினால் அவை உலோகமாக ஒடுக்கமடையும்.

(ii) ஜெர்மானியம் டை யாக்ஸைடைக் கார்பனுடன் சேர்த்து சூடேற்றி அல்லது பொட்டாஸியம் சயனைடு மற்றும் மரக்கரியுடன் சேர்த்து உருக்கி உலோகமாக ஒடுக்கலாம்.

(iii) பொடி செய்யப்பட்ட ஆக்ஸைடு, 15–20% ஸ்டார்ச், சிறிது கொதிக்கும் நீர் ஆகியவை சேர்ந்த கலவையை சிறு ரவை களாக உருட்டிக் கொள்ள வேண்டும். இவைகளை உலர்த்தி செஞ்சூட்டில் கரியாக்க வண்டும். இவற்றை ஓர் மேசையிலுள்ள மரக்கரி அடுக்குகளிடையே சொருகவேண்டும். மூசையை ஒரு மணிநேரம் செஞ்சூட்டிற்கு வெப்பப்படுத்தினால் கனிமக் கலவையில் கீழ்தங்கும் வண்டலாக (regulus) ஜெர்மானியம் கிடைக்கிறது. இந்த வண்டலை வெண்காரத்துடன் உருக்கினால் ஜெர்மானியம் சிறு மணிகளாகக் கிடைக்கிறது.

7-23. பண்புகள்

ஜெர்மானியம் சாம்பல் கலந்த வெண்ணிற உலோகமாகும். இது நொறுங்கும் இயல்புள்ளது (கடினத்தன்மை 6·5 mbos) வைரத்தின் படிகக் கூட்டமைப்புடன் கூடிய எண்முகப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இதன் ஒப்படர்த்தி 3·5 ஆகும். இதன் உருகுநிலை 958°C. இது டயா காந்த இயல்புள்ளது. இதன் மின் தடை சிலிக்கன், டின் ஆகியவற்றின் மின்தடைகளுக்கு இடைப்பட்டதாக உள்ளது. ஜெர்மானியம் குறிப்பிடத்தக்க மின் இயல்புகளை கொண்டுள்ளது. தூய நிலையில் இதன் சுயமின் தடை சாதாரண வெப்பநிலையில் 50ஓம்/செ.மீ. ஆகும். வெப்ப நிலை உயரும்போது அதிக எண்ணிக்கையுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் கிளர்வுற்று நிரம்பிய ஆற்றல் பட்டையிலிருந்து குறுகலான

ஆற்றல் இடைவெளி வழியாக காலியாக உள்ள ''கடத்தும் பட்டை''க்குச் செல்லுகின்றன. எனவே மின்தடை குறைகிறது. இவ்வுலோகம் உள்ளியல்பான குறைகடத்தி ஆகும்.

ஜெர்மானியம் நேரடியாக ஹைட்ரஜனுடன் கூடுவதில்லை, ஹைட்ரஜனை உட்கவருவதும் இல்லை. உயர் வெப்ப நிலைகளில் பிளாட்டினம், கோல்டு, சில்வர், காப்பர் போன்ற உலோகங் களுடன் எளிதில் சேர்ந்து உலோகக் கலவைகளைத் தருகிறது. கெட்டியாக உள்ள ஜெர்மானியம் காற்றினுல் பாதிக்கப்படுவ தில்லை. செஞ்சூட்டு வெப்பநிலையில் ஆக்ஸிஜனுடன் சேர்ந்து ஆக்ஸைடு படலம் அதன்மீது படிகிறது. 100°-ல் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு இவ்வுலோகத்துடன் வினைபுரிந்து டையாக்ஸைடைத் தருகிறது; இச்சேர்மம் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு நீர்மத்திலேயே கரைந்து விடும். குளோரினுடன் சூடேற்றும்போது வெளிர் நீலச் சுடருடன் எரிந்து ஜெர்மானியம் டெட்ரா குளோரைடை உண்டாக்குகிறது. ஜெர்மானியத்தூள் குளோரினில் தானுகவே தீப்பற்றி எரியும். இவ்வுலோகம் புரோமினில் மஞ்சள் சுடருடன் எரிந்து டெட்ரா-புரோமைடைத் தருகிறது. செஞ்சூட்டு நிலையில் அயோடின் ஆவியுடன் வினைபுரியும்போது அயோடைடு உண்டா கிறது.

ஜெர்மானியம் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்திலோ நீர்த்த சல்ஃபியூரிக் அமிலத்திலோ கரையாது. இவ்வுலோகத்தை ஹைட்ரஜன் குளோரைடு ஒட்டத்தில் சூடேற்றும்போது ஹைட்ரஜன் வெளியிடப்படுகிறது; ஜெர்மானியம் குளோரோ ஃபார்ம், $GeHCl_3$, உண்டாகிறது.



$$Ge + 3HCl \longrightarrow GeHCl_3 + H_2$$

சல்ஃபருடன் சேர்ந்து சூடேற்றும்போது செஞ்சூட்டு நிலையில் ஜெர்மானியம் சல்ஃபைடு உண்டாகிறது. 510-530°-ல் சல்ஃபர் டை யாக்ஸைடு இதனுடன் வினைபுரியும்போது ஜெர்மானியம் சல்ஃபைடு மற்றும் ஆக்ஸைடு உண்டாகின்றன. சூடான, அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தில் கரைந்து சல்ஃபர் டை யாக்ஸைடு வெளியிடப்படுகிறது. டின்னைப்போல இவ்வுலோகம் மிதமான அடர் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு நீரேறிய டை யாக் ஸைடைத் தருகிறது. பொடியாக்கப்பட்ட ஜெர்மானியத்துடன் நைட்ரிக் அமிலத்தின் வினை கட்டு மீறியதாக இருக்கும். இவ் வுலோகம் இராஜத் திராவகத்தில் கரைகிறது. வெண்காரத்துடன் இதனை உருக்கும்போது மோனுக்ஸைடு, GeO உண்டாகிறது. இதனை பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் உருக்கினுல் தீவிர

மாக வினை நிகழ்ந்து பொட்டாசியம் ஜெர்மானேட், K_2GeO_3, கிடைக்கிறது.

நேர்மின்முனை ஆக்ஸிஜனேற்றத்தினுல் (anodic oxidation) இதனை எளிதில் கரைசலாக்க முடியும். இந்நிலையில் இது நான்கிணைத்திறன் நிலைக்கு மாற்றப்படுகிறது (Jirsa, 1952). காரக் கரைசல்களில் ஜெர்மனேட்டுகள் உண்டாகின்றன; அமிலக் கரைசல்களில் ஜெர்மானியம் (IV) உப்புக்கள் கிடைக்கின்றன.

தனிம அட்டவணையில் அதன் இருப்பிடத்திற்கேற்ப ஜெர்மானியத்தின் பண்புகள் சிலிக்கன், டின் ஆகியவற்றின் பண்புகளுக்கு இடைப்பட்டதாக உள்ளன. பல பண்புகளில் சிலிக்கனையும் சிலவற்றில் டின்னையும் ஒத்துள்ளது. சிலிக்கனைப்போல இது வைர வடிவுடையப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. (கன சதுர ஓரம் a=5·63Å). உயர் வெற்றிடத்தில் ஆவியாக்குதல் போன்ற சில நிபந்தனைகளில் இதனைப் படிக உருவமற்ற (amorphous) நிலையிலும் பெறலாம். மேற்கூறிய இருவடிவ நிலையிலும் ஒவ்வொரு ஜெர்மானிய அணுவைச் சுற்றிலும் நான்முக வடிவில் நான்கு ஜெர்மானிய அணுக்கள் சூழ்ந்துள்ளன;

Ge←→Ge தூரம் 2·40Å ஆகும் (Furst, Glocker & Richter, 1949).

நீர்ம நிலையில் ஒவ்வொரு ஜெர்மானிய அணுவைச் சூழ்ந்தும் 8 அணுக்கள் உள்ளன. இவற்றிடையேயுள்ள சராசரி தூரம் 2·70Å (Hendus, 1947). ஜெர்மானியம் எளிதில் ஆவியாகும் ஹைட்ரைடுகளையும் திண்ம நிலையிலுள்ள அடைப்படாத (அபூரித) ஹைட்ரைடுகளையும் உண்டாக்குகிறது. சிலிக்கனைப்போல பலவித பாலி அமிலங்களில் (heteropoly acids) நடு அணுவாக விளங்கும் இயல்புள்ளது. சிலிக்கன்-டை-யாக்ஸைடைப் போல ஜெர்மானியம் டையாக்ஸைடு உருக்கிய நிலையிலிருந்து கண்ணாடி போன்ற வடிவில் (vi-treous form) திண்மமாகக் கிடைக்கிறது. ஜெர்மனேட்டுகளும் ஃபுளூவோ ஜெர்மனேட்டுகளும் அவற்றையொத்த சிலிக்கன் சேர்மங்களுடன் முழுவதும் ஒத்த வடிவுடையவைகளாகும். ஜெர்மானியம் டின்னைப்போல, நீரியக் கரைசல்களில் நேர்மின் அயனிகளாகச் செயல்படும்; மாதிரி உப்புக்களை உண்டாக்கும். நீரியக் கரைசல்களிலிருந்து சல்ஃபைடாக வீழ்படியச் செய்யலாம். இதன் சேர்மங்களும் எளிதில் ஒடுக்கமடைகின்றன.

7-24. பயன்கள்

ஜெர்மானியத்திற்கும் அதன் சேர்மங்களுக்கும் பலவித பயன்கள் கூறப்படுகின்றன; ஆனுல் வாணிபத்துறையில் இவை

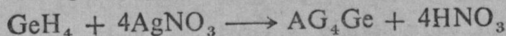
கையாளப்படுகின்றனவா என நிச்சயமாகக் கூறுவதற்கில்லை. சிறிதளவு ஜெர்மானியத்தைச் சேர்ப்பதால் காப்பர் கடினமாவதுடன் அழகான தங்க நிறத்தையும் பெறுகிறது. சிலிக்கன் டையாக்ஸைடைப்போல ஜெர்மானியம் டை யாக்ஸைடும் கண்ணாடி தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது; GeO_2 கண்ணாடிகள் சிலிக்கா கண்ணாடிகளைவிட நீடித்து உழைக்கக் கூடியவை. ஜெர்மானியச் சேர்மங்கள் மருத்துவத் துறையில் (இரத்த சோகை, பிளவை போன்றவற்றிற்கு) பயன்படுகின்றன. ட்யூரா-அலுமின் போன்ற அலுமினியக் கலவைகளுடன் சிறிதளவு (1·2—1·6%) ஜெர்மானியத்தைச் சேர்த்தால் அவற்றின் வலிமை அதிகரிக்கிறது. பல சில்வர் ஜெர்மானியக் கலவைகள் தயாரிக்கப்பட்டு, ஆராயப்பட்டு வருகின்றன.

7-25. ஜெர்மானியத்தின் சேர்மங்கள்

ஈரிணைத் திறன், நான்கிணைத்திறன் கொண்ட ஜெர்மானியத்தின் ஆக்ஸைடுகள் சல்ஃபைடுகள், ஹாலைடுகள் ஆகியவை உள்ளன. ஹைட்ரஜன், அல்க்கைல் உறுப்புகள் முதலியவற்றுடன் இணையும்போது இது நான்கிணைத் திறன் கொண்டதாக இருக்கிறது. ஈரிணைத் திறனுடைய ஜெர்மானியச் சேர்மங்கள் நிலையற்றவை; இவை ஜெர்மானியம் (IV) சேர்மங்களாக ஆக்ஸிஜனேற்றமடையும் இயல்புடையவை.

7-26. ஜெர்மானியம் (IV) சேர்மங்கள்

(i) ஜெர்மானியம் ஹைட்ரைடுகள்: (ஜெர்மேன்கள்) ஜெர்மானியமும், ஸிங்க்கும் கலந்த கலவையுடன் சல்ஃபியூரிக் அமிலம் வினைபுரியும்போது வெளியிடப்படும் ஹைட்ரஜனில் ஜெர்மானியம் ஹைட்ரைடு, GeH_4 அடங்கியுள்ளது (voegelen, 1902). இவ்வாயுக் கலவையை நன்கு சூடேற்றப்பட்ட குழாய் வழியே செலுத்தினால் கண்ணாடி போன்று பளபளப்பாக ஜெர்மானியம் உட்சுவர்களில் படிகிறது. இது ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரையாது; சோடியம் ஹைப்போ குளோரைட்டில் கரையும். இதனை நைட்ரிக் அமிலத்துடன் சூடேற்றும்போது இதன் நிறம் வெண்மையாக மாறுகிறது; அதாவது டை யாக்ஸைடாக மாறுகிறது. சில்வர் நைட்ரேட் கரைசல் வழியே ஜெர்மானியம் ஹைட்ரைடைச் செலுத்தினால் கறுப்பு நிறச் சேர்மம் கிடைக்கிறது.



$$GeH_4 + 4AgNO_3 \longrightarrow AG_4Ge + 4HNO_3$$

இதனை கந்தகப்பொடி மீது செலுத்தி ஒளிபடும்படி விடும்போது ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு, ஜெர்மானியம் சல்ஃபைடு ஆகியவை கிடைத்தன.

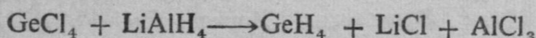


$$GeH_4 + 4S \longrightarrow GeS_2 + 2H_2O$$

மேற்கூறிய இரு சோதனைகளைக் கொண்டு ஹைட்ரஜன் வாய்பாடு GeH_4 எனப் பெறப்பட்டது.

ஜெர்மானிமுயம் மெக்னீஷியமும் கலந்து உருக்கிப் பெறப்பட்ட உலோகக்கலவையுடன் (Mg_2Ge அமைப்புடையது) சல்ஃபியூரிக் அமிலம் வினைபுரியும்போது ஹைட்ரைடு உண்டாகிறது. மோனோ ஜெர்மேன், GeH_4, குமட்டலூட்டும் மணமுடைய வாயுவாகும் (உருகுநிலை —165° கொதிநிலை—90°). மேற்கூறிய வினையில் இதைத் தவிர சாதாரண வெப்பநிலையில் நீர்மங்களாயுள்ள டை-ஜெர்மேன், (ஜெர்மனோ ஈத்தேன்) GeH_6, (உருகுநிலை—109° கொதிநிலை +29°), டிரை-ஜெர்மேன் (ஜெர்மானோ புரொப்பேன்), Ge_3H_8, (உருகுநிலை—105·6° கொதிநிலை110·5°). ஆகிய இரு ஹைட்ரைடுகளும் கிடைத்தன (Dennis 1924).

ஜெர்மானியம் குளோரைடை லித்தியம் அலுமியம் ஹைட்ரைடு, $LiAlH_4$, கொண்டு ஒடுக்கி மோனோ ஜெர்மேன் எளிதில் தயாரிக்கப்படுகிறது.



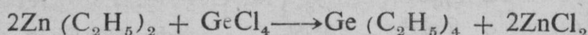
$$GeCl_4 + LiAlH_4 \longrightarrow GeH_4 + LiCl + AlCl_3$$

எளிதில் ஆவியாகும் மேற்கூறிய மூன்று ஹைட்ரைடுகளை தவிர மிகவும் அடைபடாத (அபூரித) திண்ம ஹைட்ரைடுகளும் பாலிஜெர்மீன்கள் (poly germenes) எனப்படுபவைகளும் உள்ளன. எ-டு $[GeH]_x$, $[GeH_2]_x$ · $[GeH]_x$ என்னும் சேர்மம் சோடியம் ஜெர்மனைடு NaGe நீராற் சிதைவுறும்போது கிடைத்தது [Dennis]. இது கரும்பழுப்பு நிறமுடைய தூளாகும். உலர்ந்த நிலையிலுள்ள இதன்மீது காற்றுபடும்போது கொழுந்துவிட்டு எரியும் ஆக்ஸிஜனேற்றிகளால் இது ஜெர்மானியம் (IV) சேர்மங்களாக மாற்றப்படுகிறது. $(GeH_2)_x$ என்னும் சேர்மம் கால்சியம் ஜெர்மானைடு CaGe, நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடனும் எரிசோடாவுடனும் சிதைவடையும்போது கிடைக்கப்பெற்றது (schwarz). இது மஞ்சள் நிறமுடையது.

உலர் நிலையில் காற்றுடன் தீவிரமாக எரியும். இது அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியும்போது எளிதில் ஆவியாகும் ஹைட்ரைடுகளான GeH_4, Ge_2H_6, Ge_3H_8 ஆகியவற்றை தருகிறது.

(ii) ஜெர்மானியம் அல்க்கைல்கள் ஜெர்மானியம் கரிம உறுப்புகளுடன் கூடி GeR_4 என்னும் பொது வாய்பாடுடைய சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது. இவ்வாறாக ஜெர்மானியம் டெட்ரா

—குளோரைடு மீது ஸிங்க் ஈத்தைல், ($Zn(C_2H_5)_2$ வினைபுரிந்து ஜெர்மானியம் டெட்ரா ஈத்தைல் கிடைக்கிறது.



$$2Zn(C_2H_5)_2 + GeCl_4 \longrightarrow Ge(C_2H_5)_4 + 2ZnCl_2$$

இது நிறமற்ற நீர்மம். நீருடன் கலக்காது (கொதிநிலை *163°* சமச் சீர்மையற்ற கார்பன் சேர்மங்களைப் போலவே $(C_2H_5)(C_3H_7)\ Ge\ (C_6H_5)\ Br$ என்னும் சேர்மத்தை ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடைய வடிவங்களில் (optically active forms) பெறலாம் Schwarz, 1931).

(iii) ஜெர்மானியம்(IV)ஹாலைடுகள்

ஹாலைடு	நிறம்	உருகு நிலை	கொதிநிலை
GeF_4	நிறமற்ற வாயு	*−36·6°*-ல் பதங்கமாதல்	
$GeCl_4$	நிறமற்ற, புகையும் நீர்மம்	*−49·5°*	*83·1°*
$GeBr_4$	நிறமற்ற நீர்மம்	*26°*	*186°*
GeI_4	ஆரஞ்சு நிற படிகங்கள்	*144°*	*300°*-க்கு மேல்

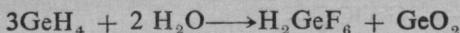
இவை தவிர கலவை ஹாலைடுகளும் உள்ளன. எ–டு: GeF_3Cl, GeF_2Cl_2, $GeFCl_3$

ஃபுளூரைடு, GeF_4 (ஜெர்மானிக் ஃபுளூரைடு) ஜெர்மானியம் டை யாக்ஸைடை ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலத்தில் கரைத்து கிடைக்கும் கரைசலிலிருந்து நீருடைய ஃபுளூரைடு $GeF_4 . 3H_2O$, படிகங்களைப் பெறலாம்.



$$GeO_2 + 4HF \longrightarrow GeF_4 + 2H_2O$$

இது நீர் உறிஞ்சும் இயல்புடையது; கரைசலில் நீராற் சிதைவுறுகிறது:

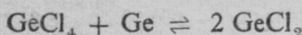


$$3GeH_4 + 2H_2O \longrightarrow H_2GeF_6 + GeO_2$$

நீரற்ற ஃபுளூரைடு சாதாரண வெப்ப நிலைகளில் வாயுவாகும்; ஆனால் நன்கு குளிர்விக்கும்போது வெண்மையான மெல்லிழைத் திரளாகக் கிடைக்கிறது. ஜெர்மானியம் டெட்ரா ஃபுளூரைடு கரைசலுடன் பொட்டாசியம் ஃபுளூரைடு கரைசலைச் சேர்த்தால் பொட்டாசியம் ஃபுளூவோ ஜெர்மனேட் $[K_2GeF_6]$, அறுகோண படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இது நீரில் சிறிதளவே

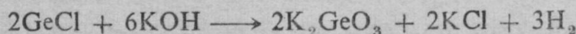
கரையும். செஞ்சூட்டு நிலேக்கு வெப்பப்படுத்தினால் இது சிதை ஃபுளூவோ ஜெர்மனேட்டுகள், எ-டு. ($K_2[GeF_6]_2$, $Cs_2[GeF_6]$,) அவற்றை யொத்த சிலிகேட்டுகளுடன் ஒத்த வடிவுடைமை கொண்டு விளங்குகிறது.

ஜெர்மானியம் டெட்ரா குளோரைடு, $GeCl_4$ (ஜெர்மானிக் குளோரைடு): ஜெர்மானியம் டை யாக்ஸைடை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்து இச் சேர்மம் தயாரிக்கப்படுகிறது. இது நிறமற்ற நீர்மமாகும். இது மெதுவாக நீராற் சிதைவடைந்து நீரேறிய ஜெர்மானியம் டையாக்ஸைடைத் தருகிறது. ஜெர்மானியம்-டெட்ரா குளோரைடு அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கரைசல்களில் குளோரிக் ஜெர்மானிக் அமிலமாக $H_2[GeCl_6]$, உள்ளது. டெட்ரா குளோரைடு ஜெர்மானியத்துடன் சூடேற்றும்போது குறை ஒடுக்கம் (Partical reduction) நிகழ்ந்து டை-குளோரைடு உண்டாகிறது.



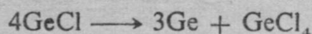
$$GeCl_4 + Ge \rightleftharpoons 2\,GeCl_2$$

$GeCl_4$-ஐ மந்த வாயு சுமப்பானுடன் (Inert carrier gas) சேர்த்து 1000°-யிலுள்ள குழாய் வழியே செலுத்தி, பின்னர் குளிர்ந்த மேற்பரப்பில் படும்படி விட்டால் பழுப்பு நிற $(GeCl)_x$ பிரிகிறது (schwarz & Baronetzky, 1954). இச்சேர்மம் பெரும் பாலான கரைப்பான்களில் கரைவதில்லே; காரங்களுடன் இது வினே புரிகிறது.



$$2GeCl + 6KOH \longrightarrow 2K_2GeO_3 + 2KCl + 3H_2$$

500°-க்கு மேல் இதனே சூடேற்றும்போது சமவீதச் சிதை வடைகிறது.



$$4GeCl \longrightarrow 3Ge + GeCl_4$$

ஜெர்மானியம் ஆக்ஸி குளோரைடு $GeOCl_2$: ஜெர்மானியம் குளோரோ ஃபார்ம், சில்வர் ஆக்ஸைடுடன் அல்லது ஆக்ஸிஜ னுடன் வினேபுரியும்போது ஆக்ஸி குளோரைடு உண்டாகிறது.



$$2GeHCl_3 + O_2 \longrightarrow 2GeOCl_2 + HCl$$

இது நிறமற்ற நீர்மம். சூடேற்றும்போது ஆக்ஸைடாகவும், குளோரினுகவும் சிதைவுறுகிறது. இவ்வாறு கிடைக்கும் GeO மஞ்சள் நிற வடிவிலுள்ளது; இது 650°-ல் சாதாரண கறுப்புநிற மோனுக்ஸைடாக மாறிவிடும் (schwarz 1932).

மற்ருெரு ஆக்ஸி குளோரைடு, Ge_2OCl_6 650°-ல், டெட்ரா குளோரைடு மீது ஆக்ஸிஜன் வினேபுரிவதால் உண்டாகிறது. இது

நிறமற்ற நீர்மம். இதனை சூடேற்றினல் டை யாக்ஸைடு கிடைக்கிறது.

ஜெர்மானியம் டெட்ரா-புரோமைடு, $GeBr_4$: ஜெர்மானியம் டெட்ரா குளோரைடை பொட்டாசியம் புரோமைடுடன் ஓர் மூடிய குழாயில் சூடேற்றி இச்சேர்மத்தைப் பெறலாம். இது நீராற் சிதைவுறும்போது ஜெர்மானியம் டை யாக்ஸைடு உண்டாக்குகிறது.

ஜெர்மானியம் டெட்ரா அயோடைடு, GeI_4: ஜெர்மானியத்தின் மீது 360°-ல் அயோடைன் ஆவி வினைபுரியும்போது டெட்ரா அயோடைடு உண்டாகிறது. இது ஆரஞ்சுநிற எண்முக படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது (உருகுநிலை 144°). இது சிதைவடைந்து, டை அயோடைடைத் தரும்.

(iv) ஜெர்மானியம் டை யாக்ஸைடு, GeO_2 (ஜெர்மானிக் ஆக்ஸைடு).

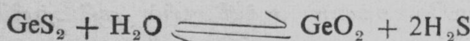
ஜெர்மானியம் உலோகத்தை ஆக்ஸிஜனில் சூடேற்றியோ, சல்ஃபைடைக் காற்றில் வறுத்தோ இப்பொருளை அடர்நைட்ரிக் அமிலத்தினல் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்தோ டை யாக்ஸைடைப் பெறலாம். இச்சேர்மம் வெண்ணிறமான, மணல் போன்ற தூளாகும். இதன் உருகுநிலை 1115°. உருக்கப்பட்ட நிலையிலிருந்து கண்ணாடிபோன்ற திண்மமாகக் கிடைக்கிறது. இது மிகக் குறைவான கரைதிறன் உடையது. (100 கி. நீரில் 20°-ல் 0·4கி கரையும்; 100°-ல் சுமார் 1கிராம் கரையும்) கரைசலை ஆவியாக்கினல் மிக நுட்பமான (microscopic) படிகங்களாகக் கிடைக்கின்றன. இது டை யாக்ஸைடு அமிலங்களில் சிரமத்துடனேயே கரையும். ஆனல் கடுங்காரங்களில் எளிதில் கரையும். இவ்வாருக, இதன் காரப் பண்பினைவிட அமிலப்பண்பு மேலோங்குகிறது. இது காரப் பண்புள்ள உலோக ஆக்ஸைடுகளுடன் சேர்ந்து ஜெர்மனேட்டுகள் (germanates) சேர்மங்களை உண்டாக்குகின்றன. ஜெர்மனேட்டுகள் சிலிகேட்டுகளுடன் நெருங்கிய தொடர்பு கொண்டுள்ளன. ஆர்த்தோ–, மெட்டா–, டை– மற்றும் டெட்ரா ஜெர்மனேட்டுகள் கண்டறியப் பட்டுள்ளன. (எ-டு) Li_4GeO_4, $LiGeO_3$ (அ) Na_2GeO_3, $Na_2Ge_2O_5$, $Na_2Ge_4O_9$.

ஜெர்மானியம் டை யாக்ஸைடு நீரில் கரையும். அறுகோண வடிவிலும், நீரில் கரையாத நாற்கோண வடிவிலும் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. டெட்ரா குளோரைடை நீராற் பகுத்தால் நீரேறிய டை யாக்ஸைடு களி (gel) யாகக் கிடைக்கிறது. எனினும்

சிலிக்கன்-டை-யாக்டை விட படிகமாகும் தன்மை ஜெர்மானியம் டை யாக்ஸைடிற்கு அதிகமாகும்.

(v) ஜெர்மனேட் பெராக்ஸி ஹைட்ரேட்டுகள் (peroxy hydrates): ஜெர்மனேட்டுகளின் காரக்கரைசல்களுடன் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு வினைபுரிந்து பெராக்ஸி ஹைட்ரேட்டுகள் கிடைக்கின்றன. $K_2Ge_2O_5 \cdot 2H_2O_2 \cdot 2H_2O$; $Na_2Ge_2O_5 \cdot 2H_2O_2 \cdot 2H_2O$ மற்றும் $Na_2GeO_3 \cdot 2H_2O_2 \cdot 2H_2O$ ஆகியவை படிக நிலையில் தயாரிக்கப் பட்டுள்ளன. இவை ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடின் கூட்டுச் சேர்மங்களே, பெராக்ஸி உப்புக்கள் அல்ல எனக் காட்டப்பட்டது.

(vi) ஜெர்மானியம் டை-சல்ஃபைடு, GeS_2. ஜெர்மானியம் டை சல்ஃபைடு, டை யாக்ஸைடின் அமிலக் கரைசல் வழியே ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைச் செலுத்தினால் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இது நீரில் சிறிதளவே கரையும் (100 கி. நீரில் 0·455 கி. கரைகிறது). இந்நீரியக் கரைசல் படிப்படியாக நீராற் சிதைவுற்று ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடை வெளியிடும்.



$$GeS_2 + H_2O \rightleftharpoons GeO_2 + 2H_2S$$

ஜெர்மானியம் டை சல்ஃபைடு அம்மோனியம் டை சல்ஃபைடில் எளிதில் கரைந்து தயோ-ஜெர்மனேட் அயனிகளைத் தருகிறது.



$$GeS_2 + S^{2-} \rightleftharpoons [GeS_3]^{2-}$$

டை-சல்ஃபைடை காற்றில் சூடேற்றும்போது அது டை யாக்ஸைடையும் உண்டாக்குகிறது. இதனை நைட்ரஜனில் சூடேற்றினால் மோனோ சல்ஃபைடு கிடைக்கிறது.

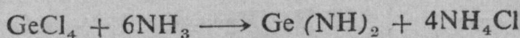
தயோ ஜெர்மனேட் காரக்கரைசல்களை அசெட்டோனில் ஊற்றி $Na_6Ge_2S_7 \cdot 9H_2O$, $K_6Ge_2S_7 \cdot 2H_2O$ ஆகிய சேர்மங்கள் பிரித்தெடுக்கப்பட்டன (Schwarz, 1930).

இவை நீண்ட ஊசி வடிவப் படிகங்கள்; மிக்க நீர் உறிஞ்சும் தன்மையுடையவை. ஆனால் இவைகளின் கரைசல்களில் $[Ge_2S_7]^{6-}$ என்ற அயனிகள் இல்லை எனவும் $[GeS_3]^{2-}$ என்ற அயனிகளே உள்ளன எனவும் காட்டப்பட்டுள்ளது (Brintzinger 1934). இதிலிருந்து கரைசல்களில் சமநிலையில் குறிப்பிடத்தக்க அளவு இல்லாத உறுப்புகளும் கூட படிகச் சேர்மங்களில் உள்ளமைப்பு அலகுகளாக அமைய முடியும் என்ற தத்துவம் புலனாகிறது.

(vii) ஜெர்மானியம் (IV) சல்ஃபேட் $Ge(SO_4)_2$: ஜெர்மானியம் டெட்ரா குளோரைடுடன் SO_3 வினைபுரியும்போது இச்சேர்மம்

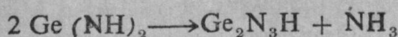
வெண்ணிறத் தூளாகக் கிடைக்கிறது. இது நீராற் சிதைவுறுகிறது. 200°-ல் இது வெப்பச் சிதைவிற்கு ஆளாகிறது. எரி சோடாவுடன் தீவிரமாக வினைபுரிந்து Na_2GeO_3, Na_2SO_4 ஆகியவற்றைத் தருகிறது.

(VII) ஜெர்மானியத்தின் நைட்ரஜன் சேர்மங்கள், ஜெர்மானியம் இமைடு $Ge(NH_2)_2$: ஜெர்மானியம் டெட்ரா குளோரைடு அம்மோனியாத் திரவத்துடன் வினைபுரிந்து ஜெர்மானியம் இமைடு உண்டாகிறது.



$$GeCl_4 + 6NH_3 \longrightarrow Ge(NH)_2 + 4NH_4Cl$$

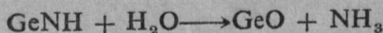
ஜெர்மானம், Ge_2N_3H: ஜெர்மானியம் இமைடை நைட்ரஜன் சூழலில் 150°-க்குச் சூடேற்றும்போது அது அம்மோனியாவை இழந்து ஜெர்மானமாக (germanam) மாறுகிறது.



$$2\,Ge(NH)_2 \longrightarrow Ge_2N_3H + NH_3$$

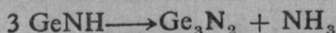
இது 300°-க்கு மேல் சிதைவுற்று நைட்ரைடை Ge_3N_4, உண்டாக்குகிறது; இது 1000°-ல் தனிமங்களாகப் பிரிகையுறுகிறது.

ஜெர்மானியத்தின் இச் சேர்மங்களெல்லாம் அவற்றையொத்த சிலிக்கன் சேர்மங்களை விட குறைந்த நிலைத்தன்மையுடையவை. சில நைட்ரஜன் சேர்மங்களில் ஜெர்மானியம் ஈரிணைத் திறன் கொண்டுள்ளது. எ–டு GeNH; Ge_3N_2. GeNH என்னும் சேர்மம் நீராற் சிதைவுற்று நீரேறிய ஜெர்மானியம் (II) ஆக்ஸைடைத் தருகிறது.



$$GeNH + H_2O \longrightarrow GeO + NH_3$$

இதனைச் சூடேற்றும்போது ஜெர்மானியம் (II) நைட்ரைடு உண்டாகிறது (Johnson, 1934).

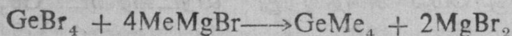


$$3\,GeNH \longrightarrow Ge_3N_2 + NH_3$$

(IX) கரிம உலோகச் சேர்மங்கள்: சிலிக்கன், டின் ஆகியவற்றைப் போலவே ஜெர்மானியமும் பல கரிம-உலோகச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகிறது; அவைகளாவன:

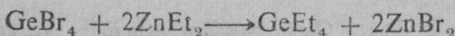
சேர்மம்	உருகுநிலை	தயாரித்தல்
$Ge(CH_3)_4$	−88°	$MgCH_3Br + GeCl_4$.
$Ge(C_2H_5)_4$	−9°	$Zn(C_2H_5)_2 + GeCl_4$.
$Ge(C_6H_5)_4$	233·4°	$C_6H_5MgBr + GeCl_4$.
$(C_6H_5GeO)_2O$	——	$(C_6H_5)_2Hg + GeCl_4 + H_2O$
$(C_6H_5)_3GeBr$	138·5°	$(C_6H_5)_4Ge + Br_2$ (எத்திலின் -டை புரோமைடு கரைசல்)

ஜெர்மானியம் டெட்ரா-ஹாலைடுகளுடன் கிரிக்னார்டு வினை பொருளுடன் வினைபுரிந்து ஜெர்மானியம் அல்க்கைல்களும், அரைல்களும் உண்டாகின்றன.



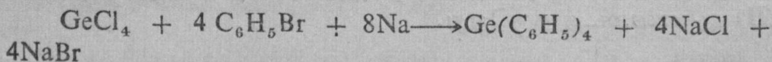
$$GeBr_4 + 4MeMgBr \longrightarrow GeMe_4 + 2MgBr_2$$

கிரிக்னார்டு வினை பொருட்களுக்குப் பதிலாக ஸிங்க் அல்க்கைல் களைப் பயன்படுத்துவது சிறந்ததெனப் பின்னர் தெரிய வந்தது:



$$GeBr_4 + 2ZnEt_2 \longrightarrow GeEt_4 + 2ZnBr_2$$

ஜெர்மானியம் டெட்ரா ஃபினைல், $GePh_4$, என்னும் சேர்மம் ஜெர்மானியம் டெட்ரா குளோரைடை புரோமோபென்ஸீன், சோடியம் ஆகியவற்றுடன் சூடேற்றி தயாரிக்கப்படுகிறது (Flood, 1933).



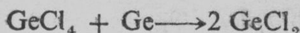
$$GeCl_4 + 4\,C_6H_5Br + 8Na \longrightarrow Ge(C_6H_5)_4 + 4NaCl + 4NaBr$$

ஜெர்மானியம் டெட்ரா-அல்க்கைகள் நிறமற்ற நீர்மங்க ளாகும்; இவை நறுமணமுடையவை; நீரிற் கரைய மாட்டா; டெட்ரா ஈத்தைல் சேர்மத்தை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்வது எளிதன்று, டெட்ரா மீத்தைல் நைட்ரிக் அமிலம் போன்றவற்றால் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைகிறது. ஜெர்மானியம் டெட்ரா ஃபினைல் நிலையான சேர்மமாகும். இது கொதிக்கும் காரங்களால் கூட தாக்கப்படுவதில்லை.

கரிமச் சேர்மங்களையொத்த பல ஜெர்மானிய சேர்மங்கள் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன. (எ-டு) Me_3GeBr, Et_3GeF, Et_2GeCl_2, $Ph_3\,GeF$.

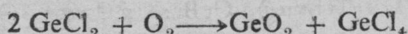
7-27. ஜெர்மானியம் (II) சேர்மங்கள்

(i) ஜெர்மானியம் (ii) குளோரைடு $GeCl_2$: (ஜெர்மானஸ் குளோரைடு). ஜெர்மானியம் டெட்ரா-குளோரைடு ஆவியை ஜெர்மானிய உலோகத்தின் மீது செலுத்தினல் இச் சேர்மம் கிடைக்கிறது.



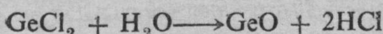
$$GeCl_4 + Ge \longrightarrow 2\,GeCl_2$$

இத் திண்மம் காற்றிலுள்ள ஈரத்தினுலும் ஆக்ஸிஜனுலும் பாதிக்கப்படுகிறது.



$$2\,GeCl_2 + O_2 \longrightarrow GeO_2 + GeCl_4$$

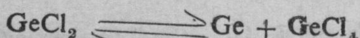
இது நீருடன் வினைபுரிகிறது.



$$GeCl_2 + H_2O \longrightarrow GeO + 2HCl$$

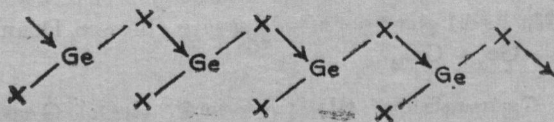
இக் குளோரைடு நிறமற்றது. ஆனல் சூடேற்றப்படும்போது ஆரஞ்சு நிறமாக மாறுகிறது.

மேலும் சூடேற்றும்போது சரிவிகித சிதைவு (dispropor—tionation) அடைகிறது.

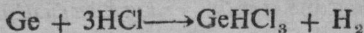


$$GeCl_2 \rightleftharpoons Ge + GeCl_4$$

இச் சரிவிகிதச் சிதைவு பலப்படியான (GeCl)x வழியே நடைபெறுகிறது (Moulton & Miller, 1956). ஜெர்மானியம் டை–ஹாலைடுகள் திறன்மிக்க ஒடுக்கிகளாகும். இவை பாலம் போன்ற பிணைப்புகள் கொண்ட திண்மங்களாகும்.



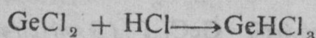
(ii) டிரை குளோரோ ஜெர்மேன் (ஜெர்மனேர்—குளோரோஃபார்ம்) **$GeHCl_3$:** பொடி செய்யப்பட்ட ஜெர்மானியத்தை இலேசாக சூடேற்றி அதன் மீது ஹைட்ரஜன் குளோரைடைச் செலுத்தும்போது இச் சேர்மம் உண்டாகிறது.



$$Ge + 3HCl \longrightarrow GeHCl_3 + H_2$$

சூடேற்றப்பட்ட ஜெர்மானியத்தின் மீது டெட்ரா குளோரைச் செலுத்தி, கிடைக்கும் வினை பொருளை (ஜெர்மானஸ்

குளோரைடு $GeCl_2$) ஹைட்ரஜன் குளோரைடுடன் வினைப் படுத்தியும் இச் சேர்மத்தைப் பெறலாம் (Dennis, 1926).



$$GeCl_2 + HCl \longrightarrow GeHCl_3$$

இது நிறமற்ற, புகையும் நீர்மமாகும் (கொதி நிலை 75·2°) காற்றுப்பட திறந்து வைக்கும்போது ஆக்ஸி குளோரைடு உண்டாவதால் பால் போல மாறுகிறது. அதிக அளவு நீரினுற் சிதைவுறும்போது மஞ்சள்நிற, நீரேறிய ஜெர்மானியம் (II) ஆக்ஸைடு கிடைக்கிறது; எனவே இச்சேர்மத்தில் ஜெர்மானியம் ஈரிணைத்திறன் உடையது என அறியலாம்.

(iii) ஜெர்மானியம் (II) புரோமைடு, GeBr: உலோக ஜெர் மானியத்துடன் 400°-ல் ஹைட்ரஜன் புரோமைடு வினைபுரிந்து இச்சேர்மம் உண்டாகிறது. இது நிறமற்ற ஊசிவடிவில் கிடைக் கிறது (உருகுநிலை 122°). இது நீராற் சிதைவுறும்போது டை ஹைட்ராக்ஸைடு, $Ge(OH)_2$ வீழ்படுகிறது. டை–புரோமைடு, ஹைட்ரஜன் புரோமைடுடன் சேர்ந்து டிரை-புரோமோ ஜெர் மேன், $GeHBr_3$, உண்டாகிறது. இது உயர் வெப்ப நிலைகளில் மீண்டும் சிதைவுறும்:



$$GeBr_2 + HBr \rightleftharpoons GeHBr_3$$

(iv) ஜெர்மானியம் (II) அயோடைடு, GeI_2 (ஜெர்மானஸ் அயோ டைடு): ஜெர்மானஸ் ஹைட்ராக்ஸைடு $Ge(OH)_2$: மீது அடர் ஹைட்ரோ அயோடிக் அமிலம் வினைபுரியும்போது இச்சேர்மம் உண்டாகிறது. சூடேற்றப்பட்ட ஜெர்மானியத்தின் மீது ஜெர் மானியம் டெட்ரா-அயோடைடு ஆவியைச் செலுத்தியும் இதனைத் தயாரிக்கலாம். ஆனால் சூடேற்றப்படும்போது இது சரிவிகிதச் சிதைவுறுவதால் இம்முறையில் கிடைக்கும் டை-அயோடைடு அளவு (விளைச்சல்) குறைவாகவே உள்ளது (Brewer, Dennis, 1927).

$$2GeI_2 \longrightarrow Ge + GeI_4$$

(v) ஜெர்மானியம் (II) ஆக்ஸைடு GeO: ஜெர்மானியம் டை யாக்ஸைடுடன் மெக்னீஷியம் சேர்த்துச் சூடேற்றினுல் ஜெர்மானியம் மோனக்ஸைடு GeO, உண்டாகிறது. அல்லது தூளாக்கப்பட்ட ஜெர்மானியத்தை வெண்காரத்துடன் உருக்கி கிடைக்கும் பொருளை நீரினுல் கழுவியும் இதனைத் தயாரிக்கலாம். ஜெர்மானியம் உலோகத்தை 800°-ல் CO_2–உடன் ஆக்ஸிஜ னேற்றம் செய்து இந்த மோனக்ஸைடு தயாரிக்கப்பட்டது (Gastinger, 1935).



$$Ge + CO_2 \longrightarrow GeO + CO$$

இது கருஞ்சாம்பல் நிறமுடைய தூளாகும். இது ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் எளிதில் கரைந்து $GeCl_2$-ஐத் தருகிறது; காரத்துடன் வினைபுரிந்து மஞ்சள் நிற ஹைட்ராக்ஸைடை $Ge(OH)_2$, உண்டாக்குகிறது. ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடுடன் வினை புரியும்போது பழுப்பு நிற சல்ஃபைடு கிடைக்கிறது.

7-28. ஜெர்மானியத்தின் ஹைட்ரைடுகள், அல்க்கைல்கள், அரைல்கள்

சேர்மம்	வாய்பாடு	உருகுநிலை	கொதிநிலை
ஜெர்மானியத்தின் ஹைட்ரைடுகள்	GeH_4	−165°C	−90°C
	Ge_2H_6	−109	+29
	Ge_3H_8	−106	+110
ஜெர்மானியத்தின் அல்க்கைல்கள்	$Ge(CH_3)_4$	−88	+44
	$Ge(C_2H_5)_4$	−90	+164
	$Ge_2(C_2H_5)_6$	< −60	+265
ஜெர்மானியத்தின் அரைல்கள்	$Ge(C_6H_5)_4$	+233°	—
	$Ge_2(C_6H_5)_6$	340°	—
	$Ge_3(C_6H_5)_8$	247°	—
வளையச் சேர்மங்கள்	$Ge_4(C_6H_5)_8$	294°	—
	$Ge_6(C_6H_5)_6$	—	—
அல்க்கைல் அரைல்	$(CH_3)_3GeCl$	−13°	115°
	$(C_2H_5)_3GeCl$	176°	—
ஜெர்மானியம்	$(C_6H_5)_3GeCl$	111°	—
ஹாலைடுகள்	$(C_2H_5)_2GeCl_2$	−38°	175°
	$(C_2H_5)GeCl_3$	—	144°
கலவைச் சேர்மங்கள்	$GeH(C_2H_5)_3$	—	124·5°
	$GeH(C_6H_5)_3$	47°	—

(vi) ஜெர்மானியம் (II) சல்ஃபைடு, GeS: ஜெர்மானியம் டை-சல்ஃபைடை 500°-ல் ஹைட்ரஜன் ஓட்டத்தில் ஒடுக்கினால் கறுப்பு நிற GeS உண்டாகிறது. ஜெர்மானியம் (II) குளோரைடின் அமிலக் கரைசலுடன் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு வினைபுரியும்போது இச்சேர்மம் பழுப்புநிற வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இது எரி பொட்டாஷிலும், அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்திலும் கரையும்.

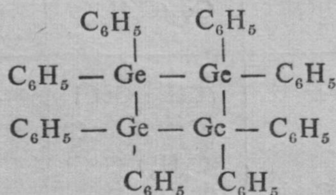
(vii) ஜெர்மானியம் செலினைடுகள்: இரண்டு செலினைடுகள் 500°-ல் தனிமங்களின் நேரடிச் சேர்க்கையினால் தயாரிக்கப் பட்டுள்ளன (Ivanov-Emin 1940).

GeSe	கரும்பழுப்பு	நாற்கோண வடிவம்	உ. நி. 667°
$GeSe_2$	மஞ்சள்	சாய்சதுர வடிவம்	உ. நி. 707°

7-29. ஜெர்மானியம் அணு நான்முக இனக்கலப்பிலுள்ள சேர்மங்கள் [compounds in which the Germanium atom is tetrahedrally hybridised]

சில ஜெர்மானியச் சேர்மங்களில் ஜெர்மானியத்தின் அணு நான்முக இணைதிறன் நிலையில் உள்ளது. இச்சேர்மங்களில் ஜெர்மானியம் ஹைட்ரைடுகள், ஜெர்மானியம் அல்க்கைல்கள், அரைல்கள், டெட்ரா ஹாலைடுகள் முதலியன அடங்கும். இவ் வகைச் சேர்மங்கள் ஒவ்வொன்றிலும் Ge–Ge இணை உள்ளது; அதுவும் அரைல் பெறுதிகளில் அதிகமாக இருக்கும் ஜெர்மானியம் அணு நான்முகி நிலையிலுள்ள அணைவுச் சேர்மங்கள் (complex compounds) ஏதுமில்லை.

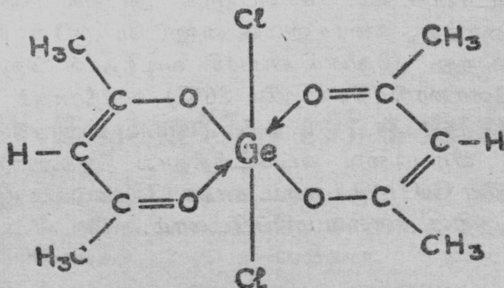
$Ge_4(C_6H_5)_8$ என்னும் வளையச் சேர்மத்தின் அமைப்பாவது:



7-30. ஜெர்மானியம் அணு எண்முக இனக் கலப்பிலுள்ள சேர் மங்கள் [Compounds in which the Germanium atom is octahedrally hybridised]

ஜெர்மானியம் எண்முக இணைதிறன் நிலையில் நடுநிலை அணைவுச் சேர்மங்களையும், அணைவு நேர் அயனிகளையும் உண்டாக்குகிறது.

ஜெர்மானியம் டெட்ரா குளோரைடு, குளோரோஃபார்மில் கரைக்கப்பட்டுள்ள β-டை-கீட்டோனுடன் வினைபட்டு நடுநிலை யான β-டை-கீட்டோன் அணைவுச் சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன. எ-டு. அசெட்டைல் அசெட்டோன் கீழ்க்காணும் அணைவுச்சேர்மத் தைத் தருகிறது.



இந்த அணைவுச் சேர்மம் பென்ஸீன் மற்றும் குளோரோ ஃபார்ம் கரைசலில் ஒருபடி மூலக்கூறாக (monomeric) உள்ளது. இது நடுநிலையானது; சிலிக்கன் பெறுதியைப் போல எதிர் அயனி யாக இல்லை.

7–31. ஹைட்ரோ-ஃபுளூரோ ஜெர்மானிக் அமிலம், H_2GeF_6 மற்றும் ஃபுளூவோ ஜெர்மனேட்டுகள்

இவ்வமிலம் கரைசலில் மட்டுமே கிடைக்கிறது. பொட்டா ஸியம் உப்பு, $K_2[GeF_6]$-ன் உருகுநிலை 730°; இது நீரினுல் அல்லது ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தால் சிதைவுறுகிறது. சீஸியம் உப்பு பொட்டாஸியம் பிளாட்டினிக் குளோரைடுடன் $K_2[PtCl_6]$, ஒத்த வடிவுடமைக் கொண்டுள்ளது.

7–32. குளோரோ ஜெர்மனேட்டுகள்

ஜெர்மானியம் டெட்ரா குளோரைடையும் சீஸியம் குளோ ரைடையும் அடர் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் வினைப் படுத்தி, கரைசலுடன் ஆல்கஹாலைச் சேர்க்கும்போது சீஸியம் குளோரோ ஜெர்மனேட், $Cs_2[GeCl_6]$ உண்டாகிறது. இதன் படிக அமைப்பு அம்மோனியம் பிளாட்டினிக் குளோரைடுடன் $(NH_4)_2[PtCl_6]$ ஒத்திருக்கிறது.

7–33. பகுப்பாய்வு

(i) தனிமத்தைக் கண்டறியும் பண்பாய்வு: ஜெர்மானியம் டை-சல்பேட்டு, GeS_2, வீரிய அமிலக் கரைசல்களில் இருந்து வீழ்

படிவாக்கப்படுகிறது; இதன் நிறம் வெண்மையாக இருப்பது ஜெர்மானியத்திற்குரிய சிறப்பான சோதனையாகும். இச் சேர்மம் அம்மோனியம் சல்ஃபைடில் கரையும்.

(2) எடையறி பகுப்பாய்வு: சிறப்புவகை எஃகுகளில் 0·25% வரையில் ஜெர்மானியம் உள்ளது. சுமார் 10 கி. ஜெர்மானியம் எஃகினை அடர்நைட்ரிக், சல்ஃபியூரிக் அமிலக் கலவையினைக் கொண்டு கரைத்து, கரைசலுடன் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் சேர்க்கப்படுகிறது. இதனைக் காய்ச்சி வடித்தால் ஜெர்மானியம் டெட்ரா-குளோரைடு (கொதிநிலை 86°C) வடிநீராகச் சேகரிக்கப் படுகிறது. இதனுடன் 5% டானின் (tannin) கரைசலைச் சேர்த்து உண்டாகும் வீழ்படிவை சுட்டெரித்தால் ஆக்ஸைடு கிடைக் கிறது. இதனை GeO_2-ஆக எடை காண வேண்டும். இதிலிருந்து ஜெர்மானியத்தின் அளவை மதிப்பிடலாம்.

8. IV-B-துணைத்தொகுதித் தனிமங்கள்

8–1. தனிம வரிசை அட்டவணையின் IV-B துணைத் தொகுதியில் டைட்டேனியம், ஸிர்க்கோனியம், ஹாஃப்னியம், தோரியம் ஆகிய தனிமங்கள் அடங்கியுள்ளன. திட்டவட்டமாகப் பார்த்தால் தோரியம் ஆக்டினைடு தனிம வகையைச் சேர்ந்ததாகும். Ti, Zr, HB ஆகிய மூன்றும் $(n-I)d^2ns^2$ எலெக்ட்ரான் அமைப்புடைய இடைநிலைத் தனிமங்களாகும். இவை தமக்குப் பிந்தைய தொகுதியிலுள்ள இடைநிலைத் தனிமங்களிலிருந்து வேறுபடுகின்றன. இவை M^{IV} சேர்மங்களை உண்டாக்குவதில் காட்டும் ஈடுபாட்டை மற்ற குறைந்த மின்னேற்றமுள்ள சேர்மங்களை உண்டாக்குவதில் காட்டுவதேயில்லை; குறிப்பாக, Zr, Hf இரண்டிற்கும் இவ்வுண்மை பொருந்தும்.

தனிமம்	அணு எண்	எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள்
டைட்டேனியம்	22	$[Ar]\ 3d^2, 4s^2$	IV, III, II
ஸிர்க்கோனியம்	40	$[Kr]\ 4d^2, 5s^2$	IV, III, II
ஹாஃப்னியம்	72	$[Xe]\ 4f^{14}, 5d^2, 6s^2$	IV

இவ்வுலோகங்கள் பொதுவாக நான்கு இணைதிறன் கொண்டவை. ஆனால் முன் தொகுதியிலுள்ள ஸ்காண்டியம், இட்ரியம், லாந்தனம் ஆகியவற்றைப் பெரிதும் ஒத்துள்ளன.

தனிம அட்டவணையில் மந்த வாயுக்களுக்கு நான்கு இடங்களுக்கு முன்னால் IV A உட் தொகுதி தனிமங்களும் நான்கு இடங்களுக்குப் பின்னால் IV B உட் தொகுதி தனிமங்களும் அமைந்துள்ளன. இவைகளெல்லாம் ஏறத்தாழ ஒத்த அணுப் பருமன்களை (Atomic Volumes)க் கொண்டுள்ளன. இவ்விரு உட் தொகுதித் தனிமங்கள் பல வகையிலும் நெருங்கிய தொடர்பு உடையனவாகும்.

8–2 டைட்டேனியம், ஸிர்க்கோனியம், ஹாஃப்னியம் ஆகியவற்றின் இயல்பியல் பண்புகள்

பண்பு	Ti	Zr	Hf
1) அணு எண்	22	40	72
2) ஐசோடோப்புகளின் நிறை எண்கள்	46,47,48, 49,50	90,91,92 94,96	174,176,177 178,179,180
3) அணு எடை எண்கள்	47·90	91·22	178·6
4) அடர்த்தி, கி./மி.லி.	4·43	6·49	13·3
5) அணுப் பருமன் மி.லி.	10·81	14·06	13·43
6) உருகு நிலை °C	1668	1852	2222
7) கொதி நிலை °C	3260	3580	5400
8) சகபிணைப்பு ஆரம் Å	1·32	1·45	1·44
M^{4+} அயனி ஆரம் Å	0·68	0·74	0.75
9) அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம் (eV) I	6·83	6·95	5·5
,, II	13·57	13·97	14.8
,, III	28·14	24·00	21·00
,, IV	43·24	33.8	31
10) ஃலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்	1·6	1·6	1·3
11) படிக அணிக் கோவை	அறுகோணம் 880°-க்குமேல் கனசதுரம்	அறுகோணம் 865°-க்குமேல் கனசதுரம்	அறுகோணம்
12) கிடைக்கும் அளவு (தழற் பாறைகளில்)	0·44%	0·022%	$4\cdot5 \times 10^{-4}$ %

8–3 ஸிர்க்கோனியமும், ஹாஃப்னியமும்

அணு எண்ணில் பெரும் வேறுபாடு இருந்த போதிலும் ஹாஃப்னியத்தின் அணு அயனி ஆரங்கள் ஸிர்க்கோனியத்தின் ஆரங்களைப் பெரிதும் ஒத்துள்ளன. இது 'லாந்தனைடு சுருக்கத்தால்' (Lanthanide contraction) ஏற்படும் விளைவாகும்.

லாந்தனைடுகள் $4f^{1-14}$, $5d^1$, $6s^2$ என்னும் எலெக்ட்ரான் அமைப்புடையவை. லாந்தனைடுகளில் சீரியத்திலிருந்து லுடீசியம் வரையில் அக ஈற்றயல் (ante penultimate) ஷெல்லிலுள்ள 4f ஆர்பிட்டலில் 14 எலெக்ட்ரான்கள் படிப்படியாக நிரம்புகின்றன இவ்வணுக்களின் கடைசி, ஈற்றயல் ஷெல்களில் ($6s^2$, $5d^1$) எலெக்ட்ரான் அமைப்பில் மாற்றமில்லை. இதன் விளைவாக அணுக்களின் ஆரங்கள் குறைந்து கொண்டே செல்லுகின்றன. (எடுத்துக்காட்டாக, அணு ஆரங்கள்: La—1·69Å, Lu—1·56Å; M^{3+} அயனி ஆரங்கள்: La^{3+}—1·06Å, Lu^{3+}—0·85Å). இதனை விரிவாக லாந்தனைடுகள் என்ற தலைப்பில் காணலாம்.

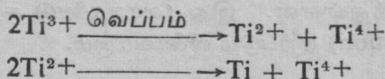
லுடீசியத்தை (அணு எண் 71) அடுத்து வருவது ஹாஃப்னியம் (அணுஎண் 72). லாந்தனைடு சுருக்கத்தின் விளைவாக ஸிர்க்கோனியத்திற்கும், ஹாஃப்னியத்திற்கும் வியத்தகு ஒப்புடைமை (similarity) உள்ளது. இது எத்தொகுதியிலும், வேறெந்த இணை தனிமங்களிலும் காணப்படுவதில்லை. இவற்றின் அணுக்களும் அயனிகளும் ஒத்த அளவுடையவை. இவற்றின் பண்புகளும் ஏறத்தாழ முழுதும் ஒத்துள்ளன.

	Tl	Zr
அணு ஆரம் Å	1·45	1·44
அயனி ஆரம் (M^{4+}) Å	0·74	0·75

8-4. ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள்

இத்தனிமங்கள் நிலையான +4 ஆக்ஸினேற்ற நிலையைக் கொண்டுள்ளன. +3, +2 இணை-திறன் நிலைகள் குறைந்த நிலைத் தன்மையுடையவை; எனவே ஒடுக்கிகளாகச் செயல்படுகின்றன.

டைட்டேனியம் +3, +2 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளிலுள்ளது; குறைந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள் சரிவிகிதச் சிதைவு அடையும் இயல்பைக் காட்டுகின்றன.



$$2Ti^{3+} \xrightarrow{\text{வெப்பம்}} Ti^{2+} + Ti^{4+}$$
$$2Ti^{2+} \longrightarrow Ti + Ti^{4+}$$

0(பூஜ்ய), −1 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளில் டைட்டேனியமானது டைபிரிடில் அணைவுச் சேர்மங்களில் காணப்படுகிறது.

எ-டு. [Ti (dipy)$_3$], Li [Ti (dipy)$_3$] 3·5 C_4H_8O.

M^{4+} அயனிகளில் மிகச் சிறியது Ti^{4+} ஆகும். இது $TiCl_4$ போன்ற நான்முக மூலக்கூறுகளில் காணப்படுகிறது; ஆனால் பிணைப்புகள் பெரும்பாலும் சகபிணைப்புகளாக உள்ளன. இதனை $TiCl_4$ சாதாராண வெப்ப நிலையில் நீர்மமாக இருப்பதிலிருந்து அறியலாம். $TiCl_4$ இது ஆக்ஸிகுளோரைடாக TiOCl அல்லது ஆக்ஸைடாக TiO_2 நீராற் சிதைவுறும் அமிலக் கரைசல்களில் கூட M^{4+} அயனிகள் ஐயத்திற் குரியதே. நான்கு இணைதிறன் நிலையில் இரண்டு s-மற்றும் இரண்டு d-எலெக்ட்ரான்கள் மற்ற அணுக்களுடன் பகிர்ந்து கொள்ளப் படுவதால் சகபிணைப்புகள் உண்டாகின்றன. Ti^{IV} எண்முக $[TiCl_6]^{2-}$ போன்ற அணைவு அயனிகளிலும் காணப்படுகிறது. Tl^{III} சேர்மங்கள் உள்ளன; நீரியக் கரைசல்களில் $Ti(H_2O)_6{}^{3+}$ போன்ற அயனியாகத் தோன்றுகிறது. Ti^{III} அடங்கிய நீரியக் கரைசல்கள் ஊதா நிறமுடையவை; இவை டைட்டேனியம் (IV) சேர்மங்களை ஒடுக்கும்போது உண்டாகின்றன. Ti^{3+} அயனித் தன்மையுடையது; இதில் ஒரு இணையாத (unpaired) எலெக்ட்ரான் உள்ளது; இதனை d-மட்டத்தினுள்ளேயே உயர்த்துவதால் டைட்டேனஸ் கரைசல்கள் ஊதா நிறம் கொண்டுள்ளன.

Zr^{IV}. Hf^{IV} உப்புக்களும் நான்முக எண்முக அணைவுச் சேர்மங்களாக உள்ளன. ஆனால் இவற்றின் M^{4+} அயனி ஆரங்கள் Ti^{3+} அயனி ஆரத்தை விடப் பெரியவை; எனவே இச்சேர்மங்கள் அதிக அயனித்தன்மையுடையவை; எடுத்துக்காட்டாக, $ZrCl_4$ அயனித் தன்மையுடைய, படிக வடிவான திண்மமாகும். இச் சேர்மங்களை நீரியக் கரைசல்களில் ஒடுக்கும்போது எளிய M^{3+} அயனிகள் மட்டுமின்றி ZrO^+, $ZrCl_2{}^+$ போன்ற அணைவு அயனிகளும் உண்டாகின்றன. $Zr(OEt)_4$ அணைவுச்சேர்மம், $ZrO_4{}^{2-}$,$ZrF_6{}^{2-}$ போன்ற நேர் அயனிகள் ஆகியவை Zr^{IV} தோன்றும் சேர்மங்களுக்கு வேறு சில எடுத்துக் காட்டுகளாகும்.

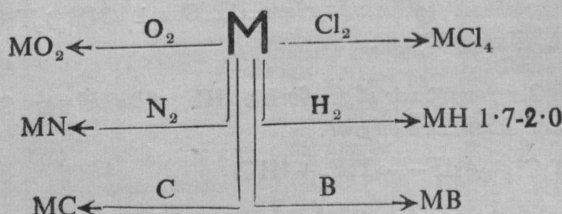
8-5. தனிமங்கள்,

இத்தனிமங்கள் உண்மையான உலோகங்களைப் போலவே அறுகோண நெருங்கி-அடுக்கிய அமைப்பு கொண்டுள்ளன. தோரியம், லெட்டைப் போல முகப்பு-மைய கனசதுர வடிவ அமைப்பைப் பெற்றுள்ளது. 885°-க்கு மேல் டைட்டேனியம் பொருள்-மையக் கனசதுர வடிவாக மாறுகிறது. ஸிர்க்கோனியமும் 862°-ல் இதே மாற்றத்திற்கு ஆளாகிறது.

இவைகளின் அணு ஆரங்கள், அணுப் பருமன்கள் ஒத்துள்ளன. குறிப்பாக ஸிர்க்கோனியமும், ஹாஃப்னியமும் பெரிதாக ஒத்துள்ளன எனக் கண்டோம். ஹாஃப்னியத்தின் அணு எடை (178·6) ஸிர்க்கோனியத்தின் அணு எடையைப் போல் (91·2) ஏறத்தாழ இருமடங்கு இருப்பதால் அதன் அடர்த்தியும் இரு மடங்கு அதிகமாக உள்ளது. டைட்டேனியம் ஸிர்க்கோனியத்தையும், பின்வரும் ஏனைய இடைநிலைத் தனிமங்களையும் விட அடர்த்தி குறைவானது. இவ்வுலோகங்கள் உயர்ந்த உருகு நிலை கொதி நிலைகளைக் கொண்ட அடையாள (மாதிரி) இடைநிலைத் தனிமங்களாக விளங்குகின்றன.

8-6. உலோகங்களின் வினைகள்

இவை குறைந்த வெப்ப நிலைகளில் வினைத் திறமற்றவை. அமிலங்களாலும், காரங்களாலும் தாக்கப்படுவதில்லை. எனினும் இவ்வுலோகங்கள் உயர் வெப்ப நிலைகளில் ஹாலஜன்கள், ஆக்ஸிஜன், சல்ஃபர், நைட்ரஜன், கார்பன், போரான், ஹைட்ரஜன் ஆகியவற்றுடன் நேரடிச் சேர்க்கையில் ஈடுபடுகின்றன.



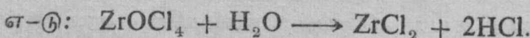
IV—B - தொகுதித் தனிமங்கள் (M = Ti, Zr அல்லது Hf): இவ்வுலோகங்கள் நன்கு சூடேற்றும்போது நீராவியைச் சிதைவடையச் செய்கின்றன. டைட்டேனியம் அடர் H_2SO_4-ல் எளிதில் கரையும்; சூடான HCl-உடன் Ti^{III} உப்புக்கள் உண்டாகின்றன. ஸிர்க்கோனியமும் ஹாஃப்னியமும் அமிலங்களில்

குறைவாகவே கரையும்; ஆனால், இம் மூன்றும் F^- அயனிகள் முன்னிலையில் கரைகின்றன. டைட்டேனியம் ஹெக்ஸா ஃபுளூரோ சேர்மங்களை உண்டாக்கும் தன்மையைப் பெற்றிருப்பதால் Hf சிறந்த கரைப்பானாகப் பயன்படுகிறது.

$Ti + 6F^- \quad [TiF_6]^{2-} + 4e^-$ Ti^{3+} கொண்ட டைட்டேனியம் உப்புக்களும் MO^{2+} அயனியுடைய Zr, Hf உப்புக்களும் உண்டாகின்றன. இவ்வுலோகங்கள் H_2S, SO_2, $FeCl_3$ மற்றும் H_2CrO_4 போன்ற திறன் குறைந்த அமிலக் கரைசல்களுடன் ஏற்படும் அரிமானத்தைத் தடுக்கும் (resistant to corrosion) இயல்புடையவை. குளிர்ந்த, சூடான காரங்கள் இவற்றுடன் வினை புரிவது கிடையாது.

8–7. ஹாலைடுகள்

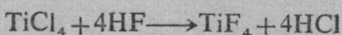
இவ்வுலோகங்கள் டெட்ரா–ஹாலைடுகளைத் தருகின்றன; இவை சகபிணைப்புடைய சேர்மங்களாகும். டை யாக்ஸைடுகளைக் கார்பனுடன் சேர்த்துச் சூடேற்றி அவற்றின் மீது குளோரினைச் செலுத்தி டெட்ரா–குளோரைகள் தயாரிக்கப் படுகின்றன. $TiCl_4$ நிறமற்ற அதிகமாகப் புகையும் நீர்மமாகும். ஆனால் $ZrCl_4$, $HfCl_4$ ஆகியவை திண்மங்களாகும். ஆவிநிலையில் இவை ஒருபடி மூலக்கூறுகளாகும் (Monomeric). இவை நீரால் சிதைவுறுகின்றன.



எ–டு: $ZrOCl_4 + H_2O \longrightarrow ZrCl_2 + 2HCl.$

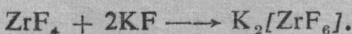
இந்த ஆக்ஸிகுளோரைடு கரைசலில் இருந்து $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. அடர் HCl–ல் கரைந்துள்ள TiC_4 கரைசலுடன் அம்மோனியம் குளோரைடைச் சேர்க்கும் போது, அம்மோனியம் குளோரோ டைட்டனேட் $(NH_4)_2TiCl_6$, வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது.

குளோரைடுகள் மீது நீரற்ற HF வினைபுரிந்து டெட்ரா–ஃபுளூரைடுகள் உண்டாகின்றன.



$TiCl_4 + 4HF \longrightarrow TiF_4 + 4HCl$

இத்திண்மங்கள் நிலையான அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகின்றன.



$ZrF_4 + 2KF \longrightarrow K_2[ZrF_6].$

புரோமைடுகளும் அயோடைகளும்: தனிமங்களின் நேரடிச் சேர்க்கையால் உண்டாகின்றன. இவற்றில் சில நிறமுடையவை;

$TiBr_4$ மஞ்சள் நிறமானது; TiI_4 செம்பழுப்பு நிறமானது. இவைகளெல்லாம் குறைந்த உருகு நிலைகளைக் கொண்ட திண்மங்களாகும். இப்படிகங்கள் கனசதுர படிகக் கூட்டமைப்பு உடையவை. $(NH_4)_2TiBr_6.2H_2O$ போன்ற சில புரோமோ அணைவுச் சேர்மங்கள் தயாரிக்கப் பட்டுள்ளன. ஆனால் இவை ஃபுளூரோ சேர்மங்களை விட குறைந்த நிலைத்தன்மையுடையவை. அயோடோ அணைவுச் சேர்மங்கள் தயாரிக்கப்படவில்லை.

டிரை–ஹாலைடுகளில் $TiCl_3$ முக்கியமானது. இதன் அறு நீருடையப் படிகம் (hexa hydrate), $CrCl_3 \cdot 6H_2O$-ஐப் போல பச்சை மற்றும் ஊதா வடிவங்களில் உள்ளது. ருபீடியம், சீஸியம் குளோரைடுகள் $TiCl_5^{2-}$ அயனிகளைக் கொண்ட அணைவுச் சேர்மங்களைத் தருகின்றன. $M^I_2TiCl_5 \cdot H_2O$ படிகங்கள் பச்சை நிறமுடையவை. ஆனால் அவற்றின் நிற மாற்றம் இவற்றுடன் ஒருங்கிணைந்துள்ள நீர் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையைப் பொருத்ததாகும்.

8-8. ஆக்ஸைடுகள்

இத்தொகுதி உலோகங்கள் நிலையான வெப்பம் தாங்குவல்ல ஆக்ஸைடுகளை (MO_2) உண்டாக்குகின்றன; இவை எளிதில் ஆவியாகாத நீரில் கரையாத திண்மங்களாகும். இவை அமிலங்களால் பாதிக்கப்படுவதில்லை; கடுங்காரங்களுடன் மெதுவாக வினை புரிகின்றன. TiO_2, ZrO_2 ஆகியவை சாயத் தொழிலில் வெண்மை நிறப் பொருளாகப் (pigment) பயன்படுகின்றன. டைட்டேனியம் தொகுதித் தனிமங்கள் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடுடன் (H_2O_2) வினைபுரிந்து பெராக்ஸைடுகளையும், பெராக்ஸி சேர்மங்களையும் தருகின்றன.

தனிமங்களின் அணுஎண் அதிகரிப்பிற்கேற்ப அவற்றின் கார இயல்புகளும் அதிகரிக்கின்றன. TiO_2 ஈரியல்புடையது. எனினும் இது கார குணத்தை விட அமிலப் பண்பையே அதிகம் பெற்றுள்ளது. ZrO_2, HfO_2 ஈரியல்புடையவை. ஆனால் இவை அமிலப் பண்புகளை விட காரப் பண்புகளையே அதிகம் கொண்டு விளங்குகின்றன. (ThO_2 காரத்தன்மையை மட்டுமே பெற்றுள்ளது). இந்த ஆக்ஸைடுகள் காரங்களில் கரைகின்றன; Na_2TiO_3, $Na_2Ti_2O_5$ ஆகிய டைட்டனேட்டுகளை உலோக கார்பனேட்டுகள் அல்லது ஹைட்ராக்ஸைடுகளுடன் TiO_2-ஐச் சேர்த்து உருக்கித் தயாரிக்கலாம். ஸிர்க்கோனேட் ஹாஃப்னேட்டுகளை அவ்வளவு எளிதாகத் தயாரிக்க முடிவதில்லை. $CaTiO_3$, $FeTiO_3$ இயற்கையில் காணப்படும் டைட்டனேட்டுகளாகும்.

8-9. ஹைட்ரைடுகள்

மாதிரித் தனிமங்களின் ஹைட்ரைடுகள் வாயுக்களாகும். ஆனால் இடைநிலைத் தனிமங்களின் ஹைட்ரைடுகள் திண்மங் களாகும். இத்தொகுதி உலோகங்கள், ஹைட்ரஜனை உறிஞ்சும் இயல்புடையவை. சாதாரண வெப்ப நிலையில் ஒரு கிராம் அணு டைட்டேனியமும் ஸிர்க்கோனியமும் 2 கிராம் அணுக்கள் வரையிலான ஹைட்ரஜனை உறிஞ்சுகின்றன. வெப்ப நிலை அதிகரிப்பதற்கேற்ப உலோகங்களுடைய ஹைட்ரஜனை உறிஞ்சும் திறன் குறைகிறது. 1000°C-க்கு மேல். உறிஞ்சப்படும் ஹைட் ரஜனின் அளவு, ஹைட்ரஜன் அழுத்தத்தின் வர்க்க மூலத்திற்கு விகித சமத்தில் (proportional) உள்ளது. இது, உலோகத்தில் ஹைட்ரஜன், அணு நிலையில் கரைக்கப்படுகிறது என்பதை காட்டுகிறது. வெப்ப நிலை குறையும்போது ஏற்கப்படும் ஹைட் ரஜனுக்கும் அதன் அழுத்தத்திற்கும் உள்ள தொடர்பு மாறு படுகிறது. X–கதிர் ஆய்வுகளில் இருந்து சில உண்மைகள் தெரிய வந்தன. உறிஞ்சப்படும் அளவு குறைவாக இருக்கும்போது. ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் உலோகப் படிகக் கூட்டமைப்பில் மாற்றம் ஏற்படுத்தாமல் இடையே பொருத்தப்படுகின்றன (incorporated). அதிக அளவுகளில் ஹைட்ரஜன் வேறுபட்ட படிக அமைப்புடைய நிலைமைகள் (phases) உண்டாகின்றன; முகப்புமைய கன சதுர (f.c.c.) அமைப்பு உருவாகிறது. இதிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் ஃபுளூரைட் அமைப்பில் F – அயனிகள் இருப்பதைப் போல அமைந்துள்ளன.

8-10. நைட்ரைடுகள்

Ti, Zr ஆகியவை M_3N_4 என்னும் வாய்பாடுடைய நைட் ரைடுகளை (Ti_3N_4, Zr_3N_4) உண்டாக்குகின்றன. இவைகளை சூடேற்றும்பொழுது MN என்னும் வாய்பாடு கொண்ட நைட் ரைடுகளாக (TiN, ZrN) மாறுகின்றன. இந்த நைட்ரைடுகள் இடைச் செருகல் சேர்மங்களாகும் (interstitial compounds). இவைகள் நிலையானவை, உருகாதவை. இவை NaCl படிக அமைப்பைக் கொண்டுள்ளன.

8-11. கார்பைடுகள்

இவ்வுலோகங்கள் கார்பனுடன் சேர்ந்து MC என்னும் வாய் பாடுடைய கார்பைடுகள் உண்டாகின்றன. இவைகளும் இடைச் செருகல் சேர்மங்களேயாகும். இவை கெட்டியானவை, வெப்பந் தாங்க வல்லவை; எளிதில் வேதியல் வினைகளுக்கு உட்படாதவை.

8-12. ஹைட்ராக்ஸைடுகள்

இவ்வுலோக ஹைட்ராக்ஸைடுகள் கூழ்நிலையில் உள்ளன. இவை நீரை இழக்கும் தன்மை கொண்டு விளங்குகின்றன. டைட்டேனியம் ஹைட்ராக்ஸைடு காரங்களில் கரைந்து டைட்டனேட்டுகள் என்னும் சேர்மங்களை உண்டாக்குகிறது. ஸிர்க்கோனியம், ஹாஃப்னியம் ஹைட்ராக்ஸைடுகள் அமிலங்களில் கரையும், காரங்களில் கரைய மாட்டா.

8-13. டைட்டேனியமும், அலுமினியமும், நெருங்கிய தொடர்பு கொண்டுள்ளன. இது ஸ்காண்டியத்திற்கும், அலுமினியத்திற்கும் உள்ள தொடர்பை விட அதிகமாகும். Ti^{3+} அயனி, Al^{3+} அயனியைப்போலவே படிகாரங்களை உண்டாக்கும் தன்மையைக் கொண்டுள்ளது. குரோமியம், அயர்ன் ஆகியவற்றையும் டைட்டேனியம் ஒத்துள்ளது. நான்கிணை திறனுடைய டைட்டேனியம் அலுமினியத்திற்கும் சிலிக்கனுக்கும் இடைப்பட்டதாக உள்ளது; ஆனல் அவை இரண்டிலும் இருந்து இரட்டைச் சேர்மங்கள், அணைவுச் சேர்மங்கள் உண்டாக்கும் தன்மையில் மாறுபடுகிறது.

நிற நிரல் ஆய்வுகளிலிருந்து, டைட்டேனியம், ஸிர்க்கோனியம் ஆகியவற்றின் அணு அமைப்பு பற்றிய சான்றுகள் கிடைத்துள்ளன. டைட்டேனியத்தில் 19-வது எலெக்ட்ரானும் அவற்றின் அணுக்களின் இயல்பான நிலையில் (Normal State) பிணைக்கப்பட்டுள்ளன எனக் காட்டப்பட்டுள்ளது. Ti^{3+} அயனிக்கான, நிற நிரலில் மிசக்குறைந்த ஆற்றல் மட்டம்-d-ஆகும். (d-term). (K, Ca^{+}-ஐப் போல ஆற்றல் மட்டம்-S-அல்ல. (S-term).

Ti (22)........$1s^2.2s^2.2p^6.3s^2.3p^6.3d^2.4s^2$

Ti^{3+}..........$1s^2.2s^2.2p^6.3s^2.3p^6.$**3d.**

டைட்னேியம் அணுவின் 20-வது எலெக்ட்ரான் இயல்பு நிலையில் 3d-ஆர்பிட்டாலில் உள்ளது). *21, 22*,-வது எலெக்ட்ரான்கள் 4s ஆர்பிட்டாலில் (orbital) பிணைக்கப்பட்டுள்ளன.

ஸிர்க்கோனியத்தில் *37, 38, 39*-வது எலெக்ட்ரான்கள் 4d ஆர்பிட்டால்களிலும் 40-வது எலெக்ட்ரான் மட்டுமே 5 S-ஆர்பிட்டாலிலும் உள்ளன.

Zr.(40)...$1s^2.\ 2s^2.\ 2p^6.\ 3s^2.\ 3p^6.\ 3d^{10}.\ 4s^2.\ 4p^6.\ 4d^3.\ 5s^1.$

IV. B-தனிமங்களில் இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்களை அகற்றி அயனியாக்குவதற்குத் தேவையான ஆற்றல் IV. A-தனிமங்களுக்கு உள்ளதை விடக் குறைவாகவே உள்ளன.

IV தொகுதித் தனிமங்களின் அயனியாக்கும் ஆற்றல்கள்

	IV A. துணைத்தொகுதி					IV B துணைத்தொகுதி		
	C	Si	Ge	Sn	Pb	Ti	Zr	Hf
$M \rightarrow M^{1+} + e$	258·1	186·2	186·4	168·2	170·1	156·9	159·5	—
$M^{1+} \rightarrow M^{2+} + e$	559·1	374.7	336	334·6	334·8	313	22·0	341
$M^{2+} \rightarrow M^{3+} + e$	1097·9	768·1	786	702·7	735·4	636	553·1	—
$M^{3+} \rightarrow M^{4+} + e$	1478·9	1035·2	1049	933	968	992·4	779	—

8-14. உலோகக் கலவைகள்

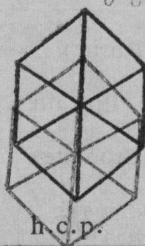
IV-B தொகுதித் தனிமங்கள் நீர்ம (liquid) நிலையில் மற்ற உலோகங்களுக்கான சிறந்த, கரைப்பான்களாக விளங்குவதால் இவை உலோகக்கலவைகளை உண்டாக்குகின்றன. எனினும் இவ்வுலோகங்களின் உயர்ந்த உருகு நிலைகளிலும் கார்பன் மற்றும் நைட்ரஜனுடன் இவை வினை புரிவதாலும் இவற்றின் உலோகக் கலவைகளின் உலோக உள்ளமைப்பியல் ஆராய்வுகள் (metallographic investigations), கடினமானதாகும்.

டைட்டேனியம், ஸிர்க்கோனியம் ஆகியவை பல்வேறு உலோகங்களுடனும்; அலோகங்களுடனும் ஒன்றிலொன்று கலக்கக்கூடிய (miscible) கரைசல்களைத் தருகின்றன. சில எடுத்துக் காட்டுகளாவன:

Ti:- Be_2Ti, TiB, TiB_2, Al_3Ti, TiC, Ti_2Si, Ti_2P, Ti_2S, Mn_2Ti, Fe_3Ti, (CO_2Ti, Ni_3Ti, Zn_3Ti, Cu_3Ti, Au_6 T

Zr:- ZrB, ZrB_2, ZrC, $ZrSi_2$, ZrP, ZrS_2, ZrC_2, MO_3Zr. W_2Zr, Fe_3Zr_2, Ni_4 Zr, Cu_3Zr.

8-a. டைட்டேனியம்
(Titanium)

அணு எண்	22		47·90	அணு எடை எண்
அடர்த்தி கி./மி.லி.	4·43		4·3	ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை
உருகுநிலை, –°C	1668	Ti டைட்டேனியம்	1·5	எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
கொதி நிலை, –°C	3260		6·8	அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	$[Ar]3d^2 \cdot 4s^2$	 h.c.p.		படிகக் கூட்டமைப்பு

8-15. வரலாறு

1791-ம் ஆண்டில் வில்லியம் கிரிகர் (William Gregor) என்ற ஆங்கில நாட்டு விஞ்ஞானி கார்ன்வாலில் கிடைத்த ஒருவித கறுப்புக் காந்த மணலைப் பகுத்தாயும்போது அதில் புதியதோர் தனிமம் இருப்பதற்கான அறிகுறிகளைக் கண்டார். இத் தனிமத்திற்கு தனது ஊர் பகுதியினை நினைவூட்டும் வகையில் மெனச்சானைட் (Menachanite) என்ற பெயரிட்டார். 1795-ல் கிளார்ப்ரோத் (Klaproth) என்பவர் 'ரூட்டைல்' என்ற தாதுவிலிருந்து ஒரு புதிய தனிமத்தின் ஆக்ஸைடைப் பிரித்தெடுத்தார். அத்தனிமத்தின் இயல்புகளை ஏற்ற பெயரால் விவரிக்க முடியாத

அவர், மேனுட்டுப் புராணங்களில் கூறப்பட்டுள்ள 'டைட்டான்ஸ்' எனப்படும் ஆதி மக்களின் பெயரால் 'டைட்டேனியம்' (Titanium) என்று பெயர் சூட்டினுர். அப்பொழுது புதிதாகக் கண்டுபிடிக்கப் பட்ட 'டைட்டான்' எனப்படும் துணை கிரகத்தின் பெயரால் இப்பெயரிட்டார் என்றும் சிலர் கூறுவர். மாய்ஸான், ஹன்ட்டேர் ஆகியோர் இத் தனிமத்தைத் தூய நிலையில் பிரித்தெடுத்தனர்.

8-16. தோற்றம் (கனிப் பொருளியல்)

டைட்டேனியம் உலகில் பரவலாகக் காணப்படுகிறது. பூமியின் மேலோட்டில் 0.629% உள்ள இவ்வுலோகம், மேலோட்டில் கிடைக்கும் தனிமங்களில் ஒன்பதாவது இடத்தைப் பெற்றுள்ளது. காப்பர், லெட், ஸிங்க் ஆகியவற்றை விட இது அதிகமாகக் கிடைக்கிறது. எனினும் இது பல இடங்களில் பரவலாகச் சிதறிக் கிடைப்பதாகவும், இவ்வுலோகத்தைத் தூய நிலையில் பிரித்தெடுப்பது கடினமாதலாலும் இது அரும் உலோக மாகவே கருதப்பட்டது. இதன் முக்கிய கனிமங்களாவன:

எண்	கனிமம்	அமைப்பு	$\%TiO_2$
1.	ரூட்டைல் (Rutile)	TiO_2	90—100
2.	இல்மெனைட் (Ilmenite)	$FeTiO_3$	3— 60
3.	புரூக்கைட் (Brookite)	TiO_3	90—100
4.	ஆக்டாஹெட்ரைட் (Octahedrite)	TiO_2	90—100
5.	டைட்டானைட் (Titanite)	$CaTiSiO_5$	34— 42

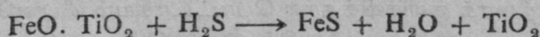
டைட்டேனியம் டை-யாக்ஸைடு ரூட்டைலாக மட்டுமின்றி ப்ரூக்கைட், அனுட்டேஸ் ஆகிய படிக வடிவங்களிலும் கிடைக் கிறது. நார்வே கனடாவிலுள்ள கியுபெக், தென்ஆஸ்திரேலியா, பிரேஸில் போன்ற இடங்களில் டைட்டேனியத்தின் தாதுக்கள் கிடைக்கின்றன. நம் நாட்டில் கேரள, சென்னை கடற்கரை யோரங்களில் கடற்கரை மணலில் இல்மெனைட் தாது மிகுதியாகக் காணப்படுகிறது. தமிழ்நாட்டில் திருச்செந்தூர் கடற்கரைப் பகுதியில் உள்ள மணல்களில் 4·9 சதவீதம் முதல் 8·2 சதவீதம்

வரையில் இல்மெனைட் காணப்படுகிறது. இந்த பகுதியில் சுமார் 46,16,458-டன் இல்மெனைட் இருக்குமென்று மதிப்பிடப்பட்டிருக்கிறது. (ஏப்ரல், 1972). உலகில் பெறப்படும் டைட்டேனியத்தில் 96% இல்மெனைட் கனிமத்திலிருந்தே பெறப்படுகிறது. இந்திய மணலில் இல்மெனைட் ஸிர்க்கான், மொனஸைட் ஆகியவை கலந்துள்ளன.

8-17. பிரித்தெடுத்தல்

டைட்டேனியத்தைப் பெற உதவுபவை ரூட்டைல், இல்மெனைட் ஆகிய இரண்டு கனிமங்களாகும். இவற்றில் இல்மெனைட்டிலிருந்து உலோகத்தைப் பெறுவதே எளியதாகும். ரூட்டைல் நிலையான பொருளாதலால், அது மெதுவாகவும், அரைகுறையாகவும் வினைகளுக்கு ஆளாகிறது. இல்மெனைட் தாது எளிதில் சிதைவுறும்; ஆனால் அதிலுள்ள அயர்னின் (இரும்பு) அளவு சற்று அதிகமாக இருப்பது உலோகத்தைத் தனியே பிரித்தெடுப்பதில் சில சிக்கல்களைத் தோற்றுவிக்கிறது. டைட்டனியத்தைப் பிரித்தெடுக்கப் பல முறைகள் கையாளப்படுகின்றன. கனிமத்திலிருந்து உலர்முறை (dry method) அல்லது கரைசல் முறையைக் (wet method) கையாண்டு முதலாவதாக டைட்டேனியம் குளோரைடாக ($TiCl_4$) அல்லது டைட்டேனியாவாகப் (TiO_2) பெறுதல் வேண்டும். பின்னர் இச்சேர்மங்களை ஒடுக்கி டைட்டேனியம் உலோகத்தைப் பெறலாம்.

(i) டைட்டேனியாவைப் பிரித்தெடுத்தல்: (i) நன்கு பொடி செய்யப்பட்ட கனிமத்தைச் செஞ்சூட்டு வெப்பநிலைக்குச் சூடேற்றி ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைச் செலுத்த வேண்டும்.



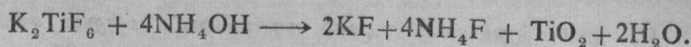
$$FeO.\,TiO_2 + H_2S \longrightarrow FeS + H_2O + TiO_2$$

இதனை அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தி சல்ஃபெர்ரஸ் ஃபைடைக் கரைத்து அகற்றி விடலாம். அயர்ன் முழுவதையும் அகற்றுவதற்காக இம்முறையை மீண்டும் மீண்டும் கடைபிடிக்க வேண்டும். இறுதியில் நீரேறிய டைட்டேனியா (titania) நன்கு கழுவப்பட்டு பிரித்தெடுக்கப் பட்டது.

(ii) கனிமத்துடன் சோடியம் கார்பனேட் மற்றும் சல்ஃபர் கலந்த கலவைச் சிறிது சிறிதாகச் சேர்த்து ஒரு மூசையில் உருக்க வேண்டும். கிடைத்த பொருளை நீர்த்த சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தில் கரைக்க வேண்டும். கரைசலை சோடியம் கார்பனேட்டுடன் வினைப் படுத்தினால் டைட்டேனிக் அமிலம் ($TiO_2.nH_2O$) வீழ்படிவாகிறது, ஃபெர்ரஸ் (அயர்ன்) கரைசலில் தங்கிவிடும்.

(iii) கரைசல் முறை: (சல்ஃபேட் முறை) தூளாக்கப்பட்ட இல்மெனைட் கனிமத்தை அடர் சல்ஃப்யூரில் அமிலத்துடன் சேர்த்து 165°-ல் நன்கு சூடேற்ற வேண்டும். வினையின் தீவிரம் குறைந்த பின்பு, கிடைக்கும் தொங்கலுடன் (suspension) நீரைக் கலந்தால் வெப்பம் மிகுதியாக வெளிவரும். பின்னர் இதிலுள்ள நீர் நீங்கும் வரையில் சூடேற்றி மீண்டும் நீரில் கரைக்க வேண்டும். சிலிக்கா, (SiO_2), போன்ற கரையாத பொருள்கள் வடிகட்டி அகற்றப் படுகின்றன. கரைசலில் இருக்கும் ஃபெர்ரிக் அயர்னை (Fe^{3+}) ஃபெர்ரஸாக (Fe^{2+}) ஒடுக்க அதனுடன் இரும்புத் தூளை சேர்த்து வினைப்படுத்த வேண்டும். கரைசலை வெற்றிடத்தில் ஆவியாக்கி அடர்வித்தால் ஃபெர்ரஸ் சல்ஃபேட் படிகங்கள், $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, வெளிவருகின்றன. இவற்றை அகற்றிய பின்னர், கரைசலுடன் சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு சேர்த்து அமிலத் தன்மையைக் குறைத்தால் டைட்டேனியம் சல்ஃபேட் நீராற் சிதைவுற்று டைட்டேனியம் ஹைட்ராக்ஸைடு, $Ti(OH)_4$, கிடைக்கிறது. இதனைப் பிரித்தெடுத்து சூடேற்றி வறுத்தால் டைட்டேனியா, TiO_2, கிடைக்கிறது.

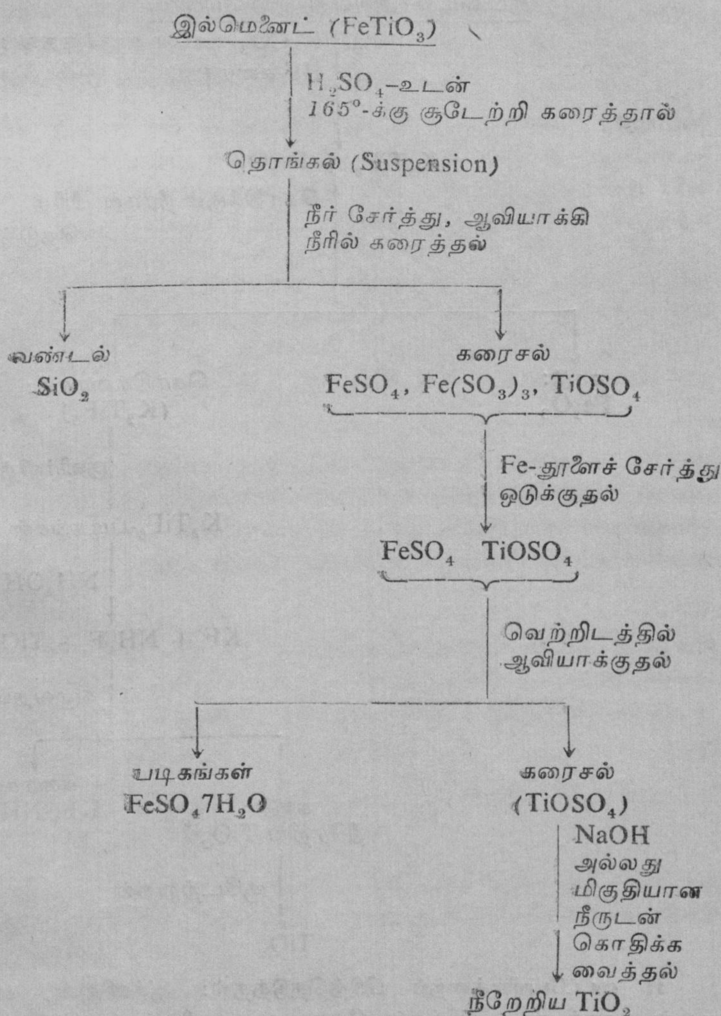
(iv) ஊலர்முறை (wohler's process): நன்கு பொடி செய்யப்பட்ட கனிமத்தை சுமார் 3 மடங்கு பொட்டாசியம் கார்பனேட்டுடன் உருக்க வேண்டும். கிடைக்கும் கெட்டியான பொருள் தூளாக்கப்பட்டு, நீர்த்த ஹைட்ரோஃப்ளூரிக் அமிலத்தில் சூடேற்றிக் கரைக்கப்படுகிறது; கரைதிறன் குறைந்த பொட்டாசியம் ஃப்ளூவோ டைட்டேனேட், K_2TiF_6, உண்டாகிறது. இது முழுவதும் கரையும்வரை போதுமான நீருடன் கொதிக்க வைக்கவேண்டும். கரைசல் சூடாகவே வடிகட்டப்படுகிறது. வடிநீரைக் குளிர்வித்தால் பொட்டாசியம் ஃப்ளூவோ டைட்டேனேட் பளபளப்பான செதில் படிகங்களாக (lustrous scaly crystals)க் கிடைக்கிறது. இவ்வுப்பை நன்கு கழுவிய பின்னர் கொதிநீரிலிருந்து படிகமாக்கல் மூலம் தூயதாக்கலாம். இதன் சூடான கரைசலுடன் அம்மோனியாவைச் சேர்த்தால் ஒரு வீழ்படிவு உண்டாகும். இதனைக் கழுவி உயர்வெப்பநிலைக்கு சூடேற்றினால் தூய நிலையில் டைட்டேனியம் டை-ஆக்ஸைடு கிடைக்கிறது.



$$K_2TiF_6 + 4NH_4OH \longrightarrow 2KF + 4NH_4F + TiO_2 + 2H_2O.$$

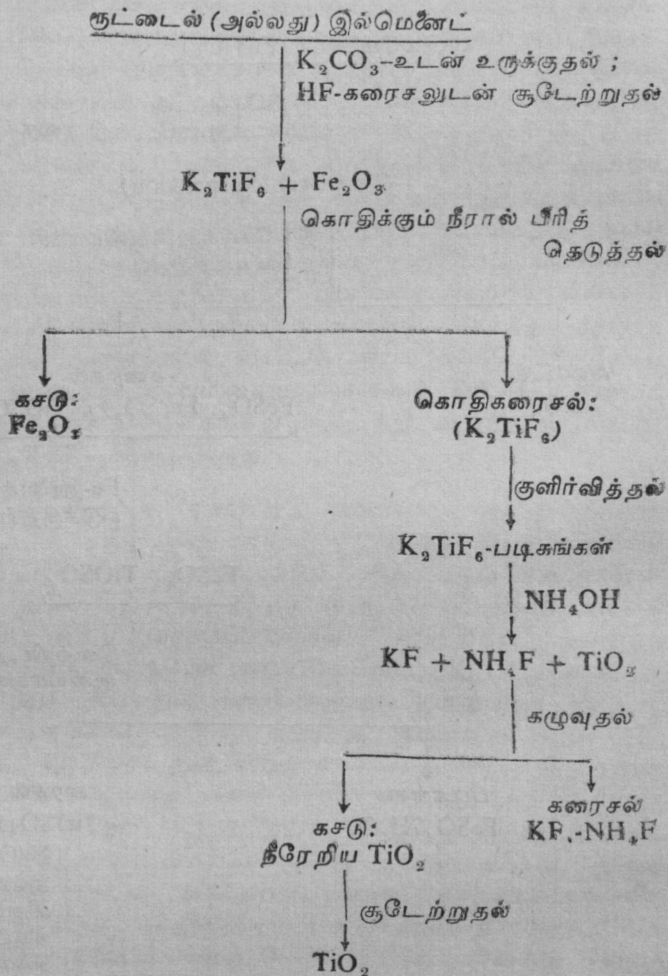
(v) உலர் முறை: தூளாக்கிய கனிமத்தைக் கல்கரியுடன் கலந்து மின் உலையில் உருக்க வேண்டும். உண்டாகும் கார்பைடுகளை 350°-ல் குளோரினுடன் வினைப்படுத்தினால் டைட்டேனியம் குளோரைடு, ($TiCl_4$), ஃபெர்ரிக் குளோரைடு ஆகிய

செயல்முறைச் சுருக்கம்



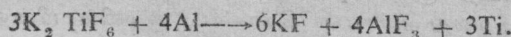
நீர்மங்களின் கலவை உண்டாகிறது பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் மூலம் டைட்டேனியம் குளோரைடு பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது. இதனைத் தூயதாக்கி, நீரால் சிதைத்தால் டைட்டேனியம் ஹைட்ராக்ஸைடு, $Ti(OH)_4$, உண்டாகிறது. இதனைச் சூடேற்றினால் டைட்டேனியா (TiO_2) கிடைக்கிறது.

செயல்முறைச் சுருக்கம்



11 டைட்டேனியத்தைப் பிரித்தெடுத்தல்: ஆக்ஸிஜன், நைட்ரஜன், கார்பன், சிலிக்கன் போன்ற தனிமங்களுடன் டைட்டேனியம் எளிதில் கூடுவதாலும் மற்ற உலோகங்களுடன் இணைந்து உலோகக் கலவைகளைத் தருவதாலும் டைட்டேனியம் உலோகத்தைத் தூயநிலையில் பிரித்தெடுப்பது எளிதன்று. மேலும் டைட்டேனியத்தின் சேர்மங்கள் உலோகப் பளபளப்புடன் விளங்குவதால் அவற்றைத் தனி உலோகம் எனத் தவறுகக் கொள்ளவும் இடமேற்படுகிறது.

(i) வெய்ஸ் (Weiss) முறை: 1910-ல் ஒரு வெற்றிட மின் உலையில் பொட்டாசியம் ஃபுளூவோ டைட்டேனேட்டைச் சோடியம் அல்லது அலுமினியத்தால் ஒடுக்குதல் மூலம் டைட்டேனியம் தயாரிக்கும் முறை கண்டுபிடிக்கப்பட்டது.

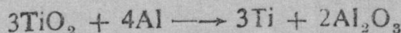


$$3K_2TiF_6 + 4Al \longrightarrow 6KF + 4AlF_3 + 3Ti.$$

பொட்டாசியம் ஃபுளூவோ டைட்டேனேட்டை அலுமினியத்துடன் சேர்த்து, கலவையை அழுத்திச் சிறு தண்டுகளாகச் செய்யப்படுகிறது. குறைவழுத்த மின் உலையில் இவற்றை மின் முனைகளாகப் பயன்படுத்தி மின்னோட்டத்தைச் செலுத்த வேண்டும். கீழேயுள்ள மின் முனையில் டைட்டேனியம் உலோகம் உருள் மணிகளாகப் (globules) படிகின்றது. இவ் உலோகத்தின் உருகு நிலை அதிகமாக இருப்பதால் உலோகத்தில் கலந்திருக்கும் அலுமினியம் எளிதில் ஆவியாகி வெளியேறிவிடும். இறுதியில் உலையைக் குளிரவைத்து டைட்டேனிய உருள் மணிகளைச் சேகரிக்கலாம்.

(ii) ஹாலைடுகளை ஒடுக்குதல்: ஹன்டர் (Hunter, 1910) என்பவரால் டைட்டேனியம் டெட்ரா குளோரைடும் உருக்கப்பட்ட சோடியமும் சேர்ந்த கலவையை எஃகு கலனில் (bomb) சூடேற்றி ஒடுக்குதல் மூலம் தூயநிலையில் உலோகம் தயாரிக்கப்பட்டது.

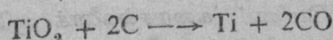
(iii) கோல்டுஸ்மிட் (Goldschmidt) முறை: டைட்டேனியம் டை யாக்ஸைடும் அலுமினியமும் சேர்ந்த கலவை பொருத்தமான ஓர் இளக்கியுடன் (flux) சேர்த்து நன்கு சூடேற்றப்படுகிறது.



$$3TiO_2 + 4Al \longrightarrow 3Ti + 2Al_2O_3$$

இவ்வாறு பெறப்படும் டைட்டேனியம் சுமார் 5% அலுமினியம் சேர்ந்த உலோகக் கலவையாகும்.

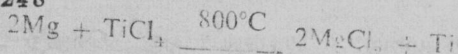
(iv) ஆக்ஸைடை ஒடுக்குதல்: TiO_2-ஐக் கார்பனுடன் கலந்து மின்வில் உலையில் (2500°C) சூடேற்றினால் டைட்டேனியம் கிடைக்கிறது.

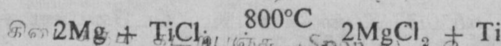


$$TiO_2 + 2C \longrightarrow Ti + 2CO$$

இம்முறையில் தயாரிக்கப்படும் டைட்டேனியத்துடன் சுமார் 5% கார்பன் கலந்துள்ளது.

(v) குரோல் முறை (kroll process): $TiCl_4$ உருக்கப்பட்ட மெக்னீஷியத்துடன் 800°-ல் ஒடுக்கப்படுகிறது; ஆர்கானைப் பயன்படுத்தி காற்று அகற்றப்படுகிறது.

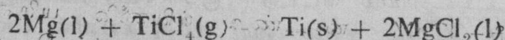




$$2Mg + TiCl_4 \xrightarrow{800°C} 2MgCl_2 + Ti$$

கிடைக்கும் கடற்பஞ்சு (Sponge) போன்ற டைட்டேனியத்தை ஹீலியம் அல்லது ஆர்கான் கொண்ட சூழலில் மின்னுலையில் உருக்கினுல் இறுக்கமான (compact) பொருளாக மாற்றப்படுகிறது.

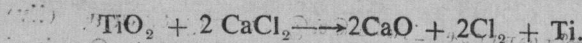
சமீப காலத்தில் குரோல் முறையில் சிறிது மாற்றம் செய்து அதனை டைட்டேனியம் தயாரிப்பதில் பயன்படுத்தப்படுகிறது. (Madde & East wood, 1950). இதில் ஒடுக்குதல் உலையும், மீண்டும் உருக்கும் உலையும் இணைக்கப்படுவதால் குரோல் முறையில் நிகழும் இருபடிகளும் இணைந்து ஒருங்கே நிகழ்கின்றன. மின்னுற்றலால் சூடேற்றப்படும் கலம் ஒன்றில் உருக்கப்பட்ட மெக்னீஷியம் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது; பின்னர் இது ஆர்கான் வாயுவின் அழுத்தத்தைப் பயன்படுத்தி எஃகினுலான ஒடுக்கும் அறைக்குள் அனுப்பப்படும். $TiCl_4$ ஆவி இதன் வழியே செலுத்தப்படுகிறது.



$$2Mg(l) + TiCl_4(g) \rightarrow Ti(s) + 2MgCl_2(l)$$

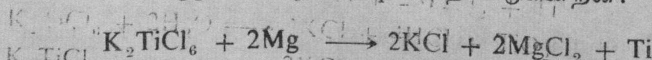
மேற்கூறிய வினையில் உண்டான $MgCl_2$–நீர்மமும் Ti திண்மமும் சேர்ந்த கலவை வில் உலைக்குள் (arc furnace) பாய்கிறது. $MgCl_2$–ம் வினைபுரியாமல் மிஞ்சிய மெக்னீஷியமும் ஆவியாகி உலைக்கு வெளியே சென்று குளிர்ந்து படிகின்றன. டைட்டேனிய உலோகம் உருகி கெட்டியான பொருளாக கிடைக்கிறது.

(vi) மின் பகுப்புமுறை: உருக்கப்பட்ட நிலையில் டைட்டேனியம்-டை-யாக்ஸைடை $CaCl_2$ முன்னிலையில் மின்னுற் பகுத்தால் கார்பன், நைட்ரஜன் கலப்படமற்ற டைட்டேனியம் கிடைக்கிறது.

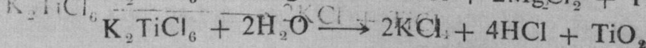


$$TiO_2 + 2\,CaCl_2 \rightarrow 2CaO + 2Cl_2 + Ti.$$

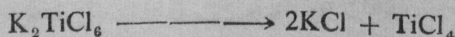
(vii) தற்கால முறை: இல்மெனைட் கரைசல்களைக் குளோரினேற்றம் செய்து கிடைக்கும் பொட்டாசியம் குளோரோ டைட்டேனேட்டிலிருந்து தற்காலத்தில் டைட்டேனியப் பொருள்கள் (Ti, TiO_2, அல்லது $TiCl_4$) பெறப்படுகின்றன.



$$K_2TiCl_6 + 2Mg \longrightarrow 2KCl + 2MgCl_2 + Ti$$

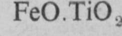


$$K_2TiCl_6 + 2H_2O \longrightarrow 2KCl + 4HCl + TiO_2$$



$$K_2TiCl_6 \longrightarrow 2KCl + TiCl_4$$

இல்மெனைட்



K_2CO_3-உடன் உருக்கு;
HF கரைசலுடன் சூடேற்று

$K_2TiF_6 + Fe_2O_3$

கொதிக்கும் நீரால்

பிரித்தல்.

கசடு: Fe_2O_3

கரைசலைக் குளிர்வித்தல்

K_2TiF_6

NH_4OH

KF, NH_4F, TiO_2

கழுவுதல்

கரைசல்
KF, NH_4F

TiO_2

H_2SO_4 உடன்
165°-சூடேற்றுதல்

தொங்கல்

நீர்சேர்த்தல்
உலர்த்துதல் நீரில் கரைத்தல்

வண்டல்
SiO_2

கரைசல்
($FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ $TiOSO_4$)

ஒடுக்குதல்
குளிர்வித்தல்

$FeSO_4$
படிகங்கள்

கரைசல்

NaOH சேர்த்தல்
வீழ்படிவை
வறுத்தல்

TiO_2

கார்பன், உருக்குதல்
Cl_2 செலுத்துதல்

$TiCl_4$

ஆவி
உருக்கிய Na

Ti

கல்கரி + Cl_2
சூடேற்றுதல்

$TiCl_4 + FeCl_3$

பின்னர்
காய்ச்சி
வடித்தல்

$FeCl_3$

மாசுகலந்த
TCl_4

தூய்மையாக்கல்

தூய
$TiCl_4$

குரோல் முறை
Mg-உடன் 800°-ல்
மந்த வாயுச்சூழ்நிலையில்

Ti கடற்பஞ்சு போன்றது

மின் உலையில் உருக்குதல்

Ti (இறுகலானது)

I_2-உடன் W-கம்பியில் 1300°C

மிகத்தூய Ti

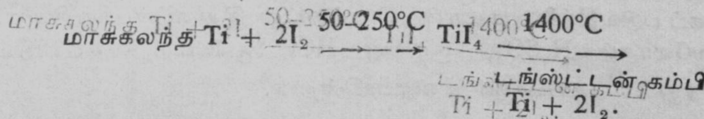
$MgCl_2$

மின்பகுப்பு

Mg + Cl_2

Mg மீண்டும் பயன்படுத்துதல்

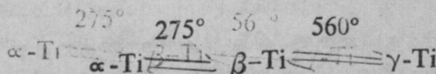
டைட்டேனியத்தை தூய்மையாக்கல் (Van Arkel-de Boer முறை): மாசுகள் கொண்ட டைட்டேனிய உலோகத்தை அயோடினுடன் வினைப்படுத்தினால் டைட்டேனியம் அயோடைடு, TiI_4 உண்டாகிறது. இதனை வெற்றிடத்தில் டங்ஸ்டன் மயிரிழைக் கம்பி மீது 1400°-க்கு சூடேற்றினால் சிதைவுற்று மிகத் தூய டைட்டேனிய உலோகம் கம்பி மீது படிகிறது.



இம்முறையைக் கொண்டு தூய டைட்டேனியம் தயாரிக்கப்படுகிறது.

8-19. பண்புகள்

டைட்டேனியம் எஃகைப் போன்ற பளப்பளப்புடைய சாம்பல் நிற உலோகம். இதன் அடர்த்தி 4·5, உருகுநிலை 1668°; கொதிநிலை 3260°. இது இலேசானதானாலும் கடினமான உலோகம். இது உயர்ந்த இழுவிசைத் திறன் (tensile strength) கொண்டது. இது படிக உருவிலும் படிகமற்ற நிலையிலும் காணப்படுகிறது. (h.c.p) படிக வடிவில் இது அறுகோணப் படிக அமைப்பைச் சேர்ந்தது. படிக வடிவுடைய டைட்டேனியத்தை கண்ணாடி மீது தேய்த்தால் கீறல் விழும். படிகமற்ற நிலையில் பாராகாந்த (para magnatic) இயல்புடையது. வெப்பநிலைக்கேற்ப இவ்வுலோகத்தின் மின்தடை மாறுவதைக் கொண்டு இது மூன்று புறவேற்றுமை வடிவங்களில் இருப்பது தெரிகிறது.

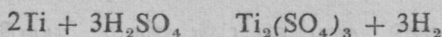


சாதாரண வெப்பநிலையில் காற்றில் டைட்டேனியம் நிலையானது. ஆனால் 100–120°-க்கு சூடேற்றும்போது டைட்டேனிய டை-ஆக்ஸைடு; TiO_2, மெல்லிய படலமாக படிகிறது. நன்கு பிளவுபட்ட நிலையிலுள்ள தனிமம் 650°-ல் தூய ஆக்ஸிஜனில் தீப்பற்றி எரியும் 800°-க்கு மேல் டைட்டேனியம் நைட்ரஜனுடன் கூடி நைட்ரைடு, TiN, உண்டாகிறது. படிக உருவமற்ற டைட்டேனியம் அதிகமான அளவில் ஹைட்ரஜனை உறிஞ்சுகிறது.

டைட்டேனியம் பல அலோகங்களுடன் சேர்ந்து இரு தனிமச் சேர்மங்களை (binary compounds) உண்டாக்குகிறது. இது ஃபுளூரினுடன் 150°-லும், 350°-ல் குளோரினுடனும் மேலும் உயர் வெப்பநிலைகளில் புரோமின் மற்றும் அயோடினுடன் கூடி டெட்ரா

ஹாலைடுகளை, TiX_4, கொடுக்கிறது. உயர் வெப்ப நிலைகளில் உண்டாகும் நைட்ரைடு, TiN, கார்பைடு, Tic, போரைடுகள் (TiB, TiB_2), ஆகியவை இடைச் செருகல் சேர்மங்களாகும். இவை நிலையானவை; கெட்டியானவை; வெப்பந்தாங்கவல்லவை யாகும்.

டைட்டேனியம் அறை வெப்பநிலையில், கனிம அமிலங்களால் தாக்கப் படுவதில்லை; சூடான காரத்துடன் இது வினைபுரிவதில்லை. இவ்வுலோகம் H_2SO_4, சூடான HCl ஆகியவற்றில் எளிதில் கரைந்து Ti^{III} உப்புக்கள் உண்டாகின்றன.



$$2Ti + 3H_2SO_4 \quad Ti_2(SO_4)_3 + 3H_2$$

அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைந்து "மெட்டாடைட்டானிக் அமிலம்", $H_2TiO_3 \cdot nH_2O$, என்னும் கரையாத சேர்மத்தை உண்டாக்குகிறது. இவ்வுலோகமும், அதன் சேர்மங்களும் HF-ல் (அல்லது ஃபுளூரைடு அயனிகள் கலந்த அமிலங்களில்) எளிதில் கரைகின்றன.

8-20. பயன்கள்

(1) டைட்டேனியம் தூய தனிம நிலையில் பயன்படுவதில்லை; ஆனால் டைட்டேனிய உலோகக் கலவைகள் (15—18% Ti; 5—8 % C; 1—1.5% Si; மீதி Fe). இரும்பு உலோகவியலில் ஆக்ஸிஜன் நீக்கிகளாகவும், (deoxidisers), நைட்ரஜன் நீக்கிகளாகவும் (denitrogenizers), பயன்படுகின்றன. எஃகு தயாரிக்கும் போது எஃகை, கடினமாக்க (herden) உதவுகின்றன; எஃகில் உள்ள மாசுகளை நீக்கிச் சுத்தம் செய்கின்றன.

(2) இவ்வுலோகம் உயர்ந்த உருகு நிலை, அரிமானத்தைத் தடுக்கும் தன்மை ஆகிய பண்புகளைப் பெற்றுள்ளது; மேலும் மிக மெல்லிய டைட்டேனிய டை-யாக்ஸைடு, நைட்ரைடு ஆகியவற்றின் காப்பு உறையைப் (protective coating) உண்டாகின்றன. எனவே இவ்வுலோகம் உயர் வெப்ப நிலையில் பயனபடும் கருவிகள் (high temperature tools) செய்யப் பயன்படுகிறது. எனினும் விலை உயர்வு காரணமாக படைக் கருவிகள் செய்யவே பயன் படுத்தப்படுகிறது. இவ் வுலோகம் ஜெட் விமானங்கள் செய்வதற்கும், ஒலியைப் போல மும்மடங்கு வேகத்துடன் செல்லும் அமெரிக்காவின் இடைமறிக்கும் விமானங்கள் (American interceptor, A--11) செய்வதற்கும் பெரிதும் பயன் படுகிறது. மேலும் கடல் நீரின் அரிமானத்தைத் தடுக்கும் தன்மையை அதிகமாகப் பெற்றிருப்பதாகக் தெரிவதால் இவ்

வுலோகத்தைப் பயன்படுத்தி கப்பல்கள், மற்றும் கடல் சம்பந்தப்பட்ட எந்திரங்கள் செய்வதற்கு அதிகமான வாய்ப்புகள் உள்ளன.

(3) இவ்வுலோகம் வெற்றிடத்தை உண்டாக்கவும், ரேடியோ வால்வுகள் மின்சார பல்புகள் முதலியன செய்யவும் பயன் படுகிறது.

(4) டைட்டேனியம் ஆக்ஸைடு வில் விளக்கு மின் முனைகளைத் (arc lamp electrodes) தயாரிக்க உதவுகிறது.

(5) டைட்டேனியச் சேர்மங்கள் சாயப் பொருள்களாகவும், நிறம் ஊன்றிகளாகவும் (mordants) பயன்படுகின்றன. இவை பருத்தி கம்பளம், காகிதம் ஆகியவற்றிற்கு பளபளப்பான வண்ணங்களை ஊட்ட உதவுகின்றன.

[எ-டு: பொட்டாசியம் டைட்டனைல் ஆக்ஸலேட், $TiOC_2O_4 \cdot K_2C_2O_4 \cdot H_2O$; டைட்டேனியம் டிரை-குளோரைடு, $TiCl_3$ முதலியன]

டைட்டேனியம்-டை-யாக்ஸைடு சாயத் தொழிலில் "டைட்டான் வெண்மை" (Titan White) என்ற பெயரில் வெண்மை நிறப் பொருளாக (Pigment)ப் பயன்படுகிறது.

8-21 டைட்டேனியத்தின் சேர்மங்கள்

டைட்டேனியம் நேர்மின் தன்மை உள்ளது. தனது சேர்மங்களில் 2, 3, 4-ஆகிய இணைதிறன்களைக் காட்டுகிறது. டைட்டேனியம் (IV) சேர்மங்கள் நிலையானவை, முக்கியமானவை. டைட்டேனியம் (III) சேர்மங்களை டைட்டேனஸ் சேர்மங்கள் என்றும் அழைக்கலாம்; இவை டைட்டேனியம் (IV) சேர்மங்களை ஒடுக்கிப் பெறப்படுகின்றன. டைட்டேனியம் (II) சேர்மங்களைத் தயாரிப்பது சிறிது கடினமாகும்; இவை நீரியக் கரைசல்களில் நிலையற்றவை. டைட்டேனியம் (I) சேர்மங்களின் உளதாம் தன்மை (existance) இன்னும் நிறுவப்படவில்லை; என்றாலும் அவை உண்டாகும் என்பதற்கான அறிகுறிகள் உள்ளன. எடுத்துக் காட்டாக Ti-S அமைப்பில் ஒரு குறிப்பிட்ட இயைபில், Ti_2S, ஆவியாகும் தன்மை மிக உயர்ந்து காணப்படுகிறது.

நான்கு இணைதிறன் கொண்ட டைட்டேனியமானது டைட்டனேட் $[TiO_3]^{2-}$, ஃபுளூரோ டைட்டனேட் $[TiO_6]^{2-}$ குளோரோ-டைட்டடேட் $[TiCl_6]$, $^{2-}$ சல்ஃபோட்டோ டைட்டனேட் $[Ti(SO_4)_3]^{2-}$ ஆகிய நேர் அயனிகளை உண்டாக்கும்

தன்மை கொண்டுள்ளது. கரையும் டைட்டேனியம் (IV) சேர்மங்கள் நீராற் சிதைவுறும் இயல்புடையன. முழுமையுறுத நீராற் பகுப்பால் $TiOX_2$-என்ற வகை சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன. $[TiO]^{II}$ என்ற உறுப்புடைய சேர்மங்கள் டைட்டனைல் (Titarnyl) சேர்மங்கள் எனப்படும்.

எளிய டைட்டேனியச் சேர்மங்களின் திரட்டு

ஃபுளூரைடுகள்	குளோரைடுகள்	புரோமைடுகள்	அயோடைடுகள்
——	$TiCl_2$, கறுப்பு	$TiBr_2$, கறுப்பு	TiI_2, கறும் பழுப்பு
TiF_3, ஊதா	$TiCl_3$, ஊதா	$TiBr_3$, கறுபபு	TiI_3, கறு ஊதா
TiF_4, வெண்மை	$TiCl_4$, நீரமற்ற நீர்மம்	$TiBr_4$, ஆம்பர்	TiI_4, செம் பழுப்பு

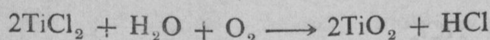
ஆக்ஸைடுகள்	சல்ஃபைடுகள்	கார்பைடுகள்	நைட்ரைடு
TiO, தங்கநிறம்	TiS, கறும்பழுப்பு	Ti_2C, ?	
Ti_2O_3, ஊதா.	Ti_2S_3, சாம்பல் நிறங் கலந்த கறுப்பு.		TiN, தங்க நிறம்.
TiO_2, வெண்மை	TiS_2, மஞ்சள் (பித்தளை நிறம் போன்றது)	TiC, கறுப்பு	

8-22. டைட்டேனியம் (II) சேர்மங்கள்

டைட்டேனியம் (IV) அல்லது டைட்டேனியம் (III) சேர்மங்களை ஒடுக்கினுல் இச்சேர்மங்களைப் பெறலாம்.

(i) டைட்டேனியம் டெட்ரா குளோரைடை சோடிய ரசக்கலவையுடன் (Na–Hg) வினைப்படுத்தினுல் டைட்டேனியம் டை-குளோரைடு, $TiCl_2$, கறுப்புநிறத் தூளாகக் கிடைக்கிறது. தூய $TiCl_2$ கரும் பழுப்பு நிறத்தூளாகும்: இது காற்றில் தாஞகவே தீப்பற்றும்

தன்மையுடையது. இது ஈரக்காற்றில் நிலையற்றது; டை-யாக் ஸைடாக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகிறது.

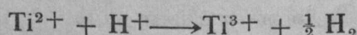


$$2TiCl_2 + H_2O + O_2 \longrightarrow 2TiO_2 + HCl$$

டைட்டேனியம் மோனக்ஸைடை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்து கிடைக்கும் கரைசலில் டைட்டேனியம் (II) குளோரைடு உள்ளது. Ti^{2+} அயனிகள் சாதாரண வெப்பநிலையில் நீரினல் Ti^{3+} அயனிகளாக எளிதில் ஆக்ஜஸினேற்றமடைகின்றன. தூய நிலையில் $TiCl_2$ தயாரிக்க $TiCl_4$ உடன் டைட்டேனியம் சீவல்களை (shavings)ச் சேர்த்துச் சூடேற்ற வேண்டும் (klemm, 1942)

$TiBr_2$, TiI_2-ஆகியவை தனிமங்களின் நேரடிச் சேர்க்கையால் கிடைக்கின்றன. $TiCl_2$-ஐ நீர்ம அம்மோனியாவுடன் வினைப் படுத்தினல் $TiCl_2 \cdot 4NH_3$ என்னும் இரட்டைச் சேர்மம் சாம்பல் நிறத் தூளாகக் கிடைக்கிறது. இது நீரற்ற $TiCl_2$-ஐப்போலவே நீருடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜனை வெளியிடுகிறது.

(ii) டைட்டேனியம் மோனக்ஸைடு, TiO, டைட்டேனியம்–டை-யாக்ஸைடுடன் (TiO_2) டைட்டேனியம் சேர்த்து கலவையைச் சுமார் 1550°-க்குச் சூடேற்றும்போது கிடைக்கிறது. இது மஞ்சள் நிறத் தூளாகும். TiO நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரையும்போது பகுதி ஆக்ஸிஜனேற்றம் (Partial Oxidation) நிகழ்கிறது.



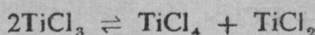
$$Ti^{2+} + H^+ \longrightarrow Ti^{3+} + \tfrac{1}{2} H_2$$

8-23. டைட்டேனியம் (III) சேர்மங்கள்

நீரில் கரையும் டைட்டேனியம் (VI) சேர்மங்களை ஸிங்க்–அமிலக் (Zn-acid) கலவையைக் கொண்டோ அல்லது மின்னல் ஒடுக்கியோ டைட்டேனியம் (III) சேர்மங்களை எளிதில் பெறலாம். இவற்றின் கரைசல்களில் ஊதா நிறமுடைய டைட்டேனியம் (III) அடங்கியுள்ளன. இவை டைட்டேனியம் (IV) அயனியாக மாறும் இயல்புடையவை.

(i) **டைட்டேனியம் (III) ஹாலைடுகள்:** டைட்டேனியம் டெட்ரா குளோரைடு ஆவியை மிகுதியான ஹைட்ரஜனுடன் கலந்து செஞ்சூட்டிலுள்ள குழாய் வழிவே செலுத்தினல் ஊதா நிறமுடைய டைட்டேனியம் (III) குளோரைடு, $TiCl_3$, கிடைக்கிறது. இது நீர்க்கும் தன்மையுடையது. இது எளிதில் ஆவியாகாது; உயர் வெப்ப நிலைகளில் டெட்ரா குளோரைடாகவும் டை-குளோ

ரைடாகவும் சமவீதச் சிதைவு (disproportionation) அடைகிறது.



$$2TiCl_3 \rightleftharpoons TiCl_4 + TiCl_2$$

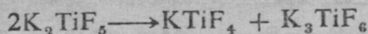
கரைசலில் டைட்டேனியம் (III) குளோரைடைப் பெற ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் உலோக டைட்டேனியத்தைக் கரைக்கலாம்; அல்லது டைட்டேனியம் (IV) உப்பின் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கரைசலை ஒடுக்கலாம். கரைசலை அடர்வித்தால் ஊதா நிறப்படிகங்கள், $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ கிடைக்கின்றன. அடர் கரைசலை உலர் ஈதர் கொண்டு மூடிய பின்னர் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயுகொண்டு தெவிட்டிய கரைசலாக்கினால் பச்சை நிறமுடைய $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ கிடைக்கிறது. ஊதா உப்பின் அமைப்பு குரோமிக் குளோரைடின் அமைப்பை ஒத்துள்ளது: $[Ti(H_2O)_6 Cl_3$ பச்சைநிற உப்பின் அமைப்பு பச்சைநிற குரோமியம் (III) குளோரைடின் அமைப்பைப் போன்றதாக இருக்கலாம். $[TiCl_2(H_2O)_4]Cl. 2H_2O$ இவ்வாறாக, இவை படிக நீருடைய மாற்றியத்திற்கு (hydrate isomerism) எடுத்துக் காட்டாக உள்ளன.

தங்க (கோல்டு) குளோரைடின் நீர்த்த கரைசலுடன் டைட்டேனியம் (III) குளோரைடு கரைசலைச் சேர்த்தால் ஆழ்ந்த ஊதா நிறம் தோன்றுகிறது; நீரேறிய டைட்டேனியம் டையாக்ஸைடின் மீது கூழ்நிலைக்கு (colloidal) ஒடுக்கப்பட்ட கோல்டு பரப்பு ஊன்றுகை (adsorption) அடைவதைப் பொறுத்துள்ளது. இந்நிறம் மிகக் குறைந்த அளவிலுள்ள தங்கத்தையும் (2. மி.லி நீரில் 0.0001 மி.கி) கண்டறிய டைட்டேனியம் (III) குளோரைடு பயன்படுகிறது. இது செலினேட்டை (selenate) சிவப்பு நிறச் செலினியமாக ஒடுக்குகிறது.

நீரற்ற $TiCl_3$ அம்மோனியாத் திரவத்துடன் வினைபுரியும் போது 6 மூலக்கூறுகள் NH_3-ஐ ஏற்றுக்கொண்டு நிறமற்ற இரட்டைச் சேர்மத்தை $TiCl_3 \cdot 6NH_3$ கொடுக்கிறது. இச்சேர்மம் எளிதில் நான்கு NH_3-மூலக்கூறுகளை இழந்து விடுகிறது. எஞ்சிய இரண்டு NH_3 மூலக்கூறுகளும் இறுகப் பிணைக்கப்பட்ட நிலையில் உள்ளன. பச்சைநிற டைட்டேனியம் (III) குளோரைடிலிருந்து பெண்டா-குளோரோ அணைவுச் சேர்மங்கள், M^I_2 $[TiCl_5 . H_2O]$, பெறப்பட்டுள்ளன.

டைட்டேனியம் (III) ஃபுளூரைடு TiF_3, டைட்டேனியம் அல்லது டைட்டேனியம் (III) குளோரைடை 700°-ல் ஹைட்ரோ

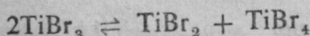
ஃபுளூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தி தயாரிக்கப்படுகிறது. இது நீலநிறத் திண்மம்; காற்றில் நிலையானது. தூய நிலையிலுள்ள TiF_3 காந்தச் சுழல் திறன் (magnetic moment) உடையது. எனவே இச்சேர்மத்திலுள்ள Ti^{III} அணு ஒரு ஜோடி சேராத (unpaired) d-எலெக்ட்ரானைக் கொண்டுள்ளது என அறியலாம். ஃபுளூரோ உப்புக்களான $M^{I}_2\ TiF_5$, $M^{I}_3\ TiF_6$ ஆகியவை எளிதில் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன. K_2TiF_6 வெற்றிடத்தில் பதங்கமாக்கப் படும்போது சிதைவுறுகிறது. இவ்வினையில் டெட்ராஃபுளூரோ டைட்டேனேட்டும், ஹெக்ஸா ஃபுளூரோ டைட்டனேட்டும் உண்டாகலாம் (Ehrlich, 1952).



$$2K_2TiF_5 \longrightarrow KTiF_4 + K_3TiF_6$$

$TiBr_3 . 6H_2O$ சிவப்பு கலந்த ஊதா நிறப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. (உருகுநிலை 115°). இது நீர், ஆல்கஹால், அசெட்டோன் ஆகியவற்றில் எளிதில் கரைகிறது.

நீரற்ற $TiBr_3$ இரண்டு மாற்று அமைப்புகளில் கிடைக்கிறது. இது 400°–ல் சிதைவுறுகிறது.



$$2TiBr_3 \rightleftharpoons TiBr_2 + TiBr_4$$

(ii) டைட்டேனியம் (III) சல்ஃபேட், $Ti_2(SO_4)_3$: டைட்டேனியம் (IV) சல்ஃபேட்டின் சல்ஃபியூரிக் அமிலக் கரைசலை மின்னால் ஒடுக்கினால் கருஊதா நிறக் கரைசல் முதலில் கிடைக்கிறது. ஒடுக்குதல் தொடர்ந்து நிகழும்போது கரைசலின் நிறம் குறைந்து கொண்டே வந்து, டைட்டேனியம் முழுவதும் மூவிணை திறனுடையதாக மாறும்போது தூய ஊதா நிறத்தைப் பெறுகிறது, கரைசலிலிருந்து $3Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 . 25H_2O$ என்னும் அமைப்பு கொண்ட அமில டைட்டேனியம் (III) சல்ஃபேட் பட்டு போன்ற பளபளப்பான ஊதா நிறப்படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இதனை சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் சூடேற்றினால் நீரற்ற நடுநிலை டைட்டேனியம் (III) சல்ஃபேட்டு, $Ti_2(SO_4)_3$, கிடைக்கிறது, இது பச்சை நிறப் படிகத்தூளாகும்; இது நீர், ஆல்காஹால் அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலம் ஆகியவற்றில் கரையாது; ஆனால் நீர்த்த சல்ஃபியூரிக், ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலங்களில் கரைந்து ஊதா நிறக்கரைசல்களைத் தருகிறது

அமில டைட்டேனியம் (III) சல்ஃபேட்டானது. உலோக அயனிகளுடன் இரட்டை அல்லது அணைவுச் சேர்மங்களை

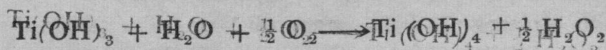
$3Ti_2(SO_4)_3.M^I_2SO_4$ அல்லது $M^ITi_3(SO_4)_5$, உண்டாக்குகிறது.

அம்மோனியம் உப்பும், $NH_4Ti_3(SO_4)_5.9H_2O$, ருபீடியம் உப்பும், $RbTi_3(SO_4)_5.12H_2O$, நீலநிறப் படிகங்களாகக் கிடைக்கின்றன; இவை நீரில் மிகக்குறைந்த அளவே கரையும். படிகாரங்களை (alums) ஒத்த ஒருவகை இரட்டை சல்ஃபேட்டுகளும் கிடைத்துள்ளன; எ-டு: $RbTi(SO_4)_2.12H_2O$ (சிவப்பு); $CsTi(SO_4)_2.12H_2O$ (சிவப்பு கலந்த ஊதா).

ஊதா நிறப் பொருளாகக் கிடைக்கும் சோடியம் சல்ஃபேட், $NaTi(SO_4)_2.2\frac{1}{2}H_2O$, பிறிதொரு வகையைச் சார்ந்தாகும்.

மூன்று இணைதிறனுடைய டைட்டேனியம் ஆக்ஸலேட்டுகளுடன் இரட்டை உப்புக்களைத் தருகிறது, $M^ITi(C_2O_4)_2.2H_2O$ ($M^I = NH_4, K, Rb$) இவை தங்க மஞ்சள் நிறம் கொண்டவை.

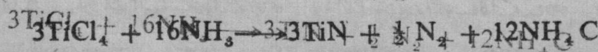
(iii) டைட்டேனியம் (III) ஹைட்ராக்ஸைடு, $Ti(OH)_3$: டைட்டேனியம் (III) உப்புக் கரைசல்களுடன் கார உலோக ஹைட்ராக்ஸைடுகளைச் சேர்க்கும்போது ஆழ்ந்த நிறங்கொண்ட வீழ்படிவாக இச்சேர்மம் கிடைக்கிறது. இது வீரிய ஒடுக்கியாதலால் இதனைத் தூய நிலையில் பெற இயலாது. Ti^{3+} அயனிகள் நீரில் ஆக்ஸிஜன் முன்னிலையில் சுய ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடைந்து Ti^{4+} அயனியாக மாறுவதால் மந்த (H_2 அல்லது CO_2) சூழ்நிலைத் தேவைப்படுகிறது.



$$Ti(OH)_3 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Ti(OH)_4 + \frac{1}{2}H_2O_2$$

(iv) டைட்டேனியம் (III) ஆக்ஸைடு, Ti_2O_3: டைட்டேனியம் டை-யாக்ஸைடைக் கார்பனுடன் சேர்த்து 870°-க்குச் சூடேற்றினால் கறுப்பு நிறமுடைய Ti_2O_3 உண்டாகிறது. இது எளிதில் வினைகளுக்கு ஆளாவதில்லை. இது கார்போரண்டம் (SiC) படிக அமைப்பைக் கொண்டுள்ளது.

(v) டைட்டேனியம் (III) நைட்ரைடு, TiN: வாயு மண்டல நைட்ரஜன் முன்னிலையில் உயர் வெப்பநிலைகளில் டைட்டேனியச் சேர்மங்களை ஒடுக்கும்போது டைட்டேனியம் நைட்ரைடு உண்டாகிறது. அம்மோனியா ஓட்டத்தில் டைட்டேனியம் டெட்ரா குளோரைடை நன்கு சூடேற்றினால் நைட்ரைடு வெண்கல நிறத் தூளாகக் கிடைக்கிறது.



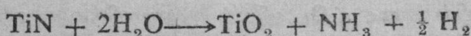
$$3TiCl_4 + 16NH_3 \longrightarrow 3TiN + \frac{1}{2}N_2 + 12NH_4Cl$$

இந்த நைட்ரைடு நிலையானது; *270°*-ல் கூட குளோரினால் இது பாதிக்கப்படுவதில்லை. எனினும் இது வீரிய ஆக்ஸிஜனேற்றிகள் (MnO_4^-) முன்னிலையில் ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலத்தில் கரைகின்றது. சூடான எரி பொட்டாஷ் இதனைச் சிதைவடையச் செய்கிறது.



$$TiN + 2KOH + H_2O \longrightarrow K_2TiO_3 + NH_3 + \tfrac{1}{2} H_2$$

உயர்ந்த அளவு சூடேற்றப்பட்ட நீராவியாலும் இது சிதைவுறுகிறது:



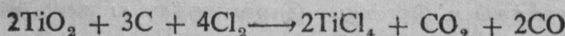
$$TiN + 2H_2O \longrightarrow TiO_2 + NH_3 + \tfrac{1}{2} H_2$$

டைட்டேனியம் நைட்ரைடு பாறை உப்பு (rock-salt) வகையைச் சேர்ந்த படிகக் கூட்டமைப்பு உடையது.

8-24, டைட்டேனியம் (IV) சேர்மங்கள்

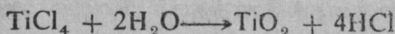
நான்கு இணைதிறன் கொண்ட டைட்டேனியச் சேர்மங்களே, அதிகமாக நிலையாக உள்ளன.

(i) டைட்டேனியம் (IV) குளோரைடு, $TiCl_4$: குளோரினைச் சூடேற்றப்பட்ட டைட்டேனியம் மீது (அல்லது டைட்டேனியாவும் கரியும் கலந்த கலவைகள் மீது) செலுத்தினால் இச் சேர்மம் கிடைக்கிறது:



$$2TiO_2 + 3C + 4Cl_2 \longrightarrow 2TiCl_4 + CO_2 + 2CO$$

இது நிறமற்ற நீர்மம். (கொதி நிலை *136·5°*). ஈரக்காற்றில் அடர் வெண்புகையைக் கொடுக்கிறது, நீரால் வெகு எளிதில் சிதைவுறுகிறது;



$$TiCl_4 + 2H_2O \longrightarrow TiO_2 + 4HCl$$

HCl அமிலம் சேர்த்து நீராற் சிதைவைக் கட்டுப்படுத்தினால் அல்லது குறைந்த அளவு நீர் வினையில் பங்கு கொள்ளச் செய்தால் ஆக்ஸோ குளோரைடுகள் இடை நிலை வினை-பொருள்களாக உண்டாகின்றன. அடர் HCl அமிலத்தில் குளோரோ அணைவுச் சேர்மங்கள் $[TiCl_5(H_2O)]^-$, $[TiCl_6]^{2-}$, கிடைக்கின்றன.

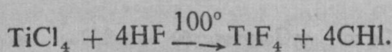
டைட்டேனியம் டெட்ரா குளோரைடு எளிதில் கூட்டுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகிறது; அம்மோனியாவுடன் $TiCl_4 . 6NH_3$– $TiCl_4 . 8NH_3$ முதலியவற்றை உண்டாக்குகிறது; இதே போல பிரிடினுடனும் தருகிறது. பொதுவாக ஆக்ஸிஜன், சல்ஃபர் மற்றும் நைட்ரஜனைக்கொண்ட சேர்மங்களுடன் இவ்வகைச் சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன.

$TiCl_4$-ஐ ஆல்கஹாலகளுடனும், அம்மோனியாவுடனும் வினைப்படுத்தினல் டைட்டேனியம் அல்காக்ஸைடுகள் (alkoxides), $Ti(OR)_4$, உண்டாகின்றன; (R-என்பது அல்க்கைல் அல்லது அரைல் தொகுதியைக் குறிக்கும்). இவை ஆல்கஹாலில் கரைந்து ஆல்காக்ஸோ-அமிலங்களை $H_2[Ti(OR)_6]$த், தருகின்றன (Meer wein, 1929). டைட்டேனியம் ஆக்ஸி-குளோரைடு கலவைகளும் உள்ளன; எ-டு. $TiCl_3.OC_2H_5$.

$TiCl_4$–தூயநிலையில் டைட்டேனியம் தயாரிக்க உதவும் துவக்கப் பொருளாகப் பயன்படுகிறது. இது போர்க்காலங்களில் எதிரியிடமிருந்து மறைந்து கொள்ள மேகப்புகையை (smoke clouds) எழுப்பவும், விளம்பரத்திற்காக ஆகாயத்தில் விமானத் தால் புகையில் எழுத்துக்களை எழுதவும் (sky writing) பயன் படுகிறது.

(ii) குளோரோ-டைட்டனேட்டுகள்: டைட்டேனியம் டெட்ரா குளோரைடுடன் குளோரைடு அயனிகள் சேர்ந்து குளோரே-டைட்டனேட் அயனி, $[TiCl_6]^{2-}$ உண்டாகிறது. குளோரோ-டைட்டனேட்டுகளில் [ஹெக்ஸா குளோரோ-டைட்டனேட் (IV)] மஞ்சள் நிறப்படிகங்களாக அம்மோனியம் உப்பு, $(NH_4)_2[TiCl_6] \cdot 2H_2O$ தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது. இவைகளுக்குரிய தனி அமிலம் நீர்க்கரைசல்களில் மட்டுமே இருக்க முடியும்; டைட்டேனியம் டெட்ரா குளோரைடுடன் அடர்ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத் தைச் சேர்க்கும்போது தோன்றும் மஞ்சள் நிறம் இவ்வமிலம் உண்டாவதையே புலப்படுத்துகிறது. ஹைட்ரோபுராமிக் அல்லது ஹைட்ரோ அயோடிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் மேலும் ஆழ்ந்த மஞ்சள்நிறம் உண்டாகிறது.

(iii) டைட்டேனியம் (IV) ஃபுளூரைடு TiF_4: டைட்டேனியம் டெட்ரா குளோரைடுடன் ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தினல் இச்சேர்மம் கிடைக்கிறது.



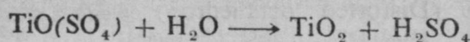
$$TiCl_4 + 4HF \xrightarrow{100^\circ} TiF_4 + 4CHl.$$

இது வெண்மையான, இளக்கமான தூளாகக் கிடைக்கிறது. (அடர்த்தி 2·8). இது நீரில் எளிதில் சரையும்; இக்கரைசலி லிருந்து $TiF_4 . 2H_2O$ படிகங்களைப் பெறலாம். அம்மோனியாவை உறிஞ்சி $TiF_4 . 4NH_3$ என்னும் சேர்மத்தையும், 120°-ல் $TiF_4 . 2NH_3$ -யையும் உண்டாக்குகிறது. இது கார உலோக ஃபுளூரைடுகளுடன்

சேர்ந்து M^{I}_{2} $[TiF_6]$ என்ற ஹெக்ஸா ஃபுளூரோ-டைட்டனேட்டு களை (IV) எளிதில் தருகிறது. காரமண் உலோகங்களின் இவ் வகை உப்புக்களும் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன. பொட்டாசியம் ருபீடியம் ஆகியவற்றின் ஃபுளூரோ டைட்டனேட்டுகள் தமக்கே உரிய படிகவடிவம் கொண்டுள்ளமையால் டைட்டேனியத்தைக் கண்டறிய இவை உதவுகின்றன.

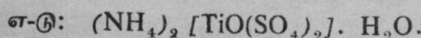
(iv) டைட்டேனியம் டெட்ரா அயோடைடு, TiI_4 : சூடேற்றப் பட்ட டைட்டேனியம் மீது அயோடின் ஆவியைச் செலுத்தும் போது TiI_4 உண்டாகிறது. டைட்டேனியம் டெட்ரா குளோ ரைடும் ஹைட்ரஜன் அயோடைடும் இரட்டைச் சிதைவுக்கு ஆளாக்கும்போதும் இச்சேர்மம் கிடைக்கிறது. இது செம்பழுப்பு நிறமுடைய எண்முகப் படிகங்களாக கிடைக்கிறது.

(v) டைட்டேனியம் **(IV)** சல்ஃபேட், $Ti(SO_4)_2$: டைட்டேனி யம் டை யாக்ஸைடை அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தி $(Ti(SO_4)_2$ தயாரிக்கப்படுகிறது. ஆனால் ஈரமுள்ள காற்றில் டைட்டனைல் சல்ஃபேட்டாகச் $TiO(SO_4)$, சிதைகிறது. இது வெண்ணிறத் தூளாகும்; நீரில் கரையும்; வெந்நீரால் சிதைவுற்று பசைபோன்ற (gelatinous) டைட்டேனியம் டை யாக்ஸைடாகப் படிகிறது:



$$TiO(SO_4) + H_2O \longrightarrow TiO_2 + H_2SO_4$$

நடுநிலை $Ti(SO_4)_2$-லிருந்து பெறப்பட்ட டிரை சல்ஃபாட்டோ டைட்டனேட் (IV) என்ற இரட்டை உப்புக்களும் M^{I}_{2} $[Ti(SO_4)_3]$ டைட்டனைல் சல்ஃபேட்டிலிருந்து பெறப்பட்ட டை சல்ஃ பாட்டோ ஆக்ஸோ டைட்டனேட்டுகளும் உள்ளன.

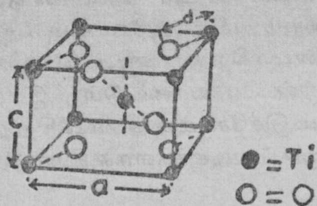


எ-டு: $(NH_4)_2$ $[TiO(SO_4)_2]$. H_2O.

(vi) டைட்டேனியம் **(IV)** ஆக்ஸைடு, TiO_2: இது இயற்கையில் மூன்று படிக வடிவங்களில் கிடைக்கிறது: ரூட்டைல் (Rutile), ப்ரூக்கைட் (brookite), அனடேஸ் (anatase). ரூட்டைல், நாற்கோண வடிவில் சிவப்பு அல்லது மஞ்சள் நிறப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. ப்ரூக்கைட் சாய்சதுர வடிவிலும், அனட்டேஸ் நாற்கோண அமைப்பிலும் கிடைக்கின்றன. இல்மெனைட் தாது விலிருந்து சல்ஃபேட் முறை (கரைசல் முறை) மூலம் டைட்டேனி யம் டை யாக்ஸைடு பெறப்படுகிறது. பொதுவாக டைட்டேனிக்

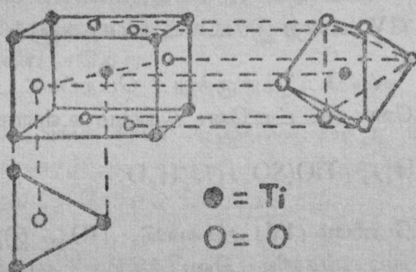
உப்புக் கரைசலுடன் காரத்தை சேர்த்தால் $TiO_2\ 2H_2O$ பசை போன்ற வீழ்படிவாகக் கிடைக்கும். இதனைச் சூடேற்றினுல் நிறமற்ற ஆக்ஸைடு உண்டாகிறது.

ரூட்டைல் படிக அமைப்பு: இவ்வமைப்பு அடிப்படைச் செல் (unit cell) நாற்கோண பிரிசத்தை (tetrgonal prism க்கொண்டது. படம்: 41) ஒவ்வொரு டைட்டேனியம் அணுவும் 2.01Å



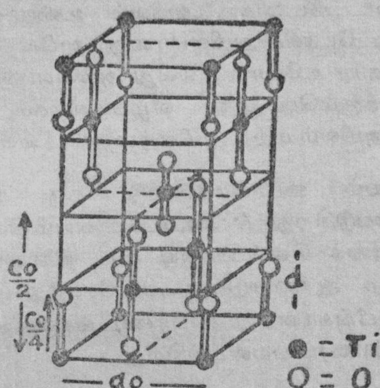
படம் 41. ரூட்டைல் படிக அமைப்பு

தூரத்திலுள்ள இரண்டு ஆக்ஸிஜன் அணுக்களாலும், 1·92Å தூரத்திலுள்ள நான்கு ஆக்ஸிஜன் அணுக்களாலும் சூழப்பட்டுள்ளது. இவ்வாருக ஆறு ஆக்ஸிஜன் அணுக்களும் சிறிது உருவந் திரிந்த எண்முகிபோல (Distorted octahedron) அமைந்துள்ளன [படம்: 42].



படம் 42. ரூட்டைல் உள்ளமைப்பு

அனட்டேஸின் படிக அமைப்பு : படம் 43-ல் காட்டப்பட்டுள்ளது. இதில் முன்பு போல 1·95Å தூரத்திலுள்ள இரண்டு ஆக்ஸிஜன் அணுக்களும், 1.91Å தூரத்திலுள்ள நான்கு



படம் 43. அனட்டேஸ் படிக அமைப்பு

[$a_0=3\cdot73$Å; $C_0=9\cdot37$Å d=1·95Å]

ஆக்ஸிஜன் அணுக்களும் திரிந்த எண்முகி போல அமைந்து ஒவ்வொரு டைட்டேனியம் அணுவையும் சூழ்ந்துள்ளன.

ரூட்டைல் படிக அமைப்பு பல டை யாக்ஸைடுகளிலும் டை ஃப்புளூரைடுகளிலும் காணப்படுகிறது. ஆனால் இரண்டாவது கூறப்பட்டுள்ள படிக அமைப்பு ஆனட்டேஸில் மட்டுமே அமைந்துள்ளது. புரூக்கைட்டின் அமைப்பு சிக்கலானது; பாலிங் (pauling) என்பவரின் கருத்துப்படி, மற்ற இரு அமைப்புகளைப் போலவே இதிலும் சமதூரத்தில் அமையாத ஆறு ஆக்ஸிஜன் அணுக்களால் திரிந்த எண்கோண அமைப்பால் டைட்டேனிய அணு சூழப்பட்டுள்ளது. இதிலுள்ள Ti ⟷ O தூரமும் மற்ற இரண்டு அமைப்புகளில் உள்ளவற்றிற்குச் சமமாகும்.

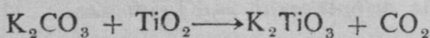
அனட்டேஸ் 642°-ல் இருவழி புற வேற்றுமை (enantiotropic transformation) அடைகிறது. இவ்விரு மாற்று அமைப்புகளும் α, β-அனட்டேஸ் என அழைக்கப்படுகின்றன. 915°-ல் அனட்டேஸ் ஒருவழி புறமாற்றமடைந்து (monotropically) ரூட்டைலாக மாறுகிறது.

இயற்கையில் காணப்படும் டைட்டேனியம் டை யாக்ஸைடு தூயதாக இருப்பதில்லை. அயர்ன் போன்ற மாசுகளைக் கொண்டிருப்பதால் TiO_2-கறுப்பு நிறமானதாக இருக்கும். தூய TiO_2 வெண்மையானது; சூடான நிலையில் மஞ்சளானது. இது நீரிலும் நீர்த்த அமிலங்களிலும் கரையாது. சூடான அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தில் மெதுவாகக் கரையும்; இவ்வாறு உண்டாகும் டைட்

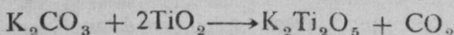
டேனியம் அல்லது டைட்டனைல் சல்ஃபேட் கொதிக்கும் நீரால் சிதைவுற்று a-டைட்டேனிக் அமிலம் உண்டாகிறது. ஆனால் சாதாரண b-டைட்டேனிக் அமிலமானது அமில டைட்டேனியம் சல்ஃபேட்டுடன் கார உலோக அல்லது அம்மோனியம் ஹைட்ராக் ஸைடைச் சேர்க்கும்பொழுது வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. b-டைட்டேனிக் அமிலம் மற்ற அமிலத்தைவிட வீரியங் குறைந்தது.

டைட்டேனியம் டை-யாக்ஸைடு ஒரு நிறப்பொருளாக (pigment)ப் பயன்படுகிறது; (''டைட்டேனியம் வெள்ளை'' என்பது பெயர். இது 'ஸிங்க் வெள்ளை'யை விட நிலையானது. அயர்ன் ஆக்ஸைடு, மற்ற ஆக்ஸைடுகளுடன் சேர்ந்து டைட்டேனியம் டை யாக்ஸைடு பீங்கான், மண்பாண்டங்களுக்கு வண்ண மெருகிட {(coloured glazes)ப் பயன்படுகிறது.

(vii) டைட்டனேட்டுகள், (Titanaes) : நீரேறிய TiO_2 காரங்களில் கரைவதில்லை, ஆனால் இது லித்தியம், சோடியம், பொட்டாசியம் ஆகிய கார உலோக கார்பனேட்டுகளுடன் சூடேற்றப்படும் போது அவற்றுடன் வினைபுரிந்து $M^I_2 TiO_3$, $M^I_2 Ti_2O_5$-ஆகிய சேர்மங்களைத் தருகிறது:



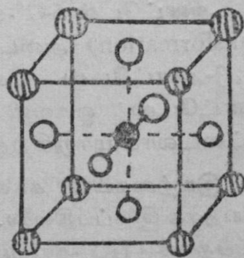
$$K_2CO_3 + TiO_2 \longrightarrow K_2TiO_3 + CO_2$$



$$K_2CO_3 + 2TiO_2 \longrightarrow K_2Ti_2O_5 + CO_2$$

இம்முறையில் சில உலோகங்களின் ஆர்த்தோ டைட்டனேட்டுகளும், $M^I_4 TiO_4$, மெட்டாடைட்டனேட்டுகளும், $M^I_2 TiO_3$ கிடைக்கின்றன. உருக்குதல் முறைகளைக் கொண்டு பாலி டைட்டனேட்டுகள் (Poly titanates) என்னும் சேர்மங்கள் (ஒரு $M^I_2 O$-விற்கு ஒன்றிற்கு மேற்பட்ட TiO_2 கொண்டவை) தயாரிக்கப் பட்டன

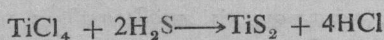
டைட்டனேட்டுகள் எனப்படும் சேர்மங்களை உப்புகள் என்பதைவிட சிக்கலான அமைப்புடைய ஆக்ஸைடுகள் எனலாம். பெரோவ்ஸ்கைட் (Perovskite) என்பது $CaTiO_3$ ஆகும். இதன் அமைப்பை (படம் 44) $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $CaZrO_3$–ஆகியவைக் கொண்டுள்ளன. $BaTiO_3$ என்னும் சேர்மம் இவ்வமைப்புத் தவிர நான்கு படிக வடிவங்களிலும் கிடைக்கிறது. (அறுகோண, நாற்கோண, சாய்சதுர, மூன்று கோள வடிவங்கள்).



படம் 44. பெரோவ்ஸ்க்கைட் உள்ளமைப்பு

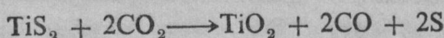
காரமண் உலோகங்கள் $M^{II}TiO_3$, $M_2^{II}TiO_4$, $M_3^{II}TiO_5$-ஆகிய வகைகளைச் சேர்ந்த டைட்டனேட்டுகளைக் கொடுக்கின்றன. அண்மையில் $M_3^{II}RO_5$-என்ற வகைச் சேர்மங்கள் கண்டுபிடிக்கப் பட்டுள்ளன; இவை Ti^{IV}, V^{IV}, Cr^{IV} ....போன்றவைகளால் உண்டாக்கப்படுகின்றன.

(viii) டைட்டேனியம் டை-சல்ஃபைடு, TiS_2 டைட்டேனியம் டெட்ரா-குளோரைடுடன் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு சேர்ந்த கலவையைச் செஞ்சூட்டுக் குழாய் வழியே செலுத்தினால் TiS_2 உண்டாகிறது.



$$TiCl_4 + 2H_2S \longrightarrow TiS_2 + 4HCl$$

இது பளபளப்பான மஞ்சள் நிறச் செதில்களாகக் கிடைக் கிறது. சாதாரண வெப்ப நிலையில் இது நிலையானது; காற்றில் சூடேற்றப்படும்போது TiO_2–ஆக மாற்றப்படுகிறது. இதனை ஹைட்ரஜன் முன்னிலையில் சூடேற்றும்போது குறைந்த இணை திறனுடைய சல்ஃபைடுகள் (Ti_2S_3, TiS) கிடைக்கின்றன. கொதிக்கும் நீரால் அல்லது நீர்த்த அமிலங்களால் இது பாதிக்கப் படுவதில்லை. இது கொதிக்கும் பொட்டாஷ் காரத்தில் கரைந்து பொட்டாசியம் டைட்டனேட்டையும், பொட்டாசியம் சல்ஃ பைடையும் தருகிறது. உலர்ந்த கார்பன்-டை-யாக்ஸைடுடன் சூடேற்றப்படும்போது கீழ்க்கண்டவாறு வினைபுரிகிறது.



$$TiS_2 + 2CO_2 \longrightarrow TiO_2 + 2CO + 2S$$

(ix) டைட்டேனியம் கார்பைடு, TiC : $TiCl_4$–ஆவியில் ஒரு கார்பன் இழையைச் சூடேற்றி இதனைத் தயாரிக்கலாம். அல்லது, நன்கு தூளாக்கப்பட்ட Ti அல்லது TiO_2-ஐ எரிக்கப்பட்ட கார் பனுடன் சேர்ந்த கலவையை 2000°-ல் ஹைட்ரஜன் சூழலில் சூடேற்றும்போது கார்பைடு உண்டாகிறது. இதனைப் பொடி செய்து உயர் அழுத்தங்களில் தண்டுகளாக அமுக்கப்பட்டு மீண்டும் சூடேற்றப்படுகிறது. இவ்வாறு பெறப்படும் கார்பைடு டைட் டேனிய உலோகத்தைப் போன்ற தோற்றப்பொலிவு கொண்டது. இதன் உருகுநிலை 3450°; இது அதிகமான கடினத்தன்மை யுடையது.

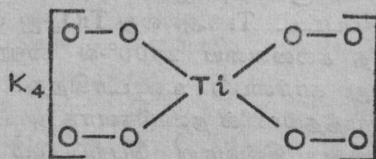
8-25. பெராக்ஸி சேர்மங்கள்

டைட்டேனியம் பல பெராக்ஸி சேர்மங்களை உண்டாக்கு கிறது. அவை மூவகைப்படும்:

(i) உலோக அணுவுடன் —OH, —OOH ஆகிய இரு தொகுதிகளும் பிணைக்கப்பட்டுள்ள ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடுகள் (hydroperoxides.); இவை வீரியமற்ற அமிலப் பண்புகளை உடையவை. இவை பசைபோன்ற வீழ்படிவுகளாகக் கிடைக்கின்றன. இவற்றிலுள்ள நீரின் அளவினை அறுதியிட்டுக் கூறமுடியாது. (ii) ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடுகளிலிருந்து குறிப்பிட்ட அமைப்புடைய உலோக உப்புக்கள் பெர்டைட்டனேட்டுகள் (Pertitanates) பெறப்படுகின்றன. (iii) அமிலக் கரைசல்களில் பெராக்ஸி எதிர் அயனிகள் (peroxy cations) உண்டாகின்றன.

டைட்டனைல் சல்ஃபேட் கரைசலுடன் அம்மோனியா கலந்த ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடைச் சேர்த்தால் மஞ்சள் நிறமுடைய பசை போன்ற வீழ்படிவு உண்டாகிறது. இதனை O°-ல் அசெட்டோன், ஈதர் ஆகியவற்றால் கழுவிய பின்னர் $TiO_3 . 2H_2O$-என்ற அமைப்பைப் பெற்றிருக்கிறது. இதே சேர்மம் புதிதாக வீழ்படிவாக்கப்பட்ட டைட்டேனியம் ஹைட்ராக்ஸைடும் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடும் வினை புரிவதாலும் கிடைக்கிறது. இது அறையின் வெப்ப நிலையில் ஆக்ஸிஜனை மெதுமாக இழக்கிறது. இச் சேர்மத்திற்கு $Ti(OH)_3(OOH)$ என்ற வாய்பாடு வழங்கப்பட்டுள்ளது.

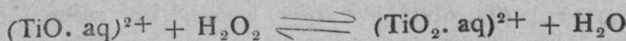
மேற்கண்ட சேர்மம், $Ti(OH)_3(OOH)$, மிகுதியான ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு முன்னிலையில் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடில் கரைகிறது. இக் கரைசலிலிருந்து $K_4TiO_8 . 6H_2O$-என்ற உப்பு பெறப்படுகிறது. இதற்கு கீழ்க்காணும் அமைப்பு தரப்பட்டுள்ளது:



இது அறை வெப்ப நிலையில் எளிதில் சிதைவுற்று ஆக்ஸிஜனை இழக்கிறது; கரைசலில் விரைவில் நீராற் சிதைவடைகிறது.

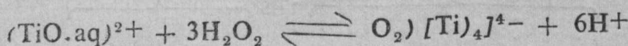
டைட்டனைல் உப்பின் அமிலக் கரைசலுடன் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு சேர்த்தால் மஞ்சள் நிறம் தோன்றுகிறது. இது டைட்டேனியத்தைக் கண்டறியும் பகுப்பாய்வுச் சோதனையாகப் பயன்படுகிறது. மிகுதியான ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடுடன் இந்த நிறம் கரைசலிலுள்ள நேர் அயனியைப் பொருந்திருப்ப

தில்லை. மஞ்சள் நிறம் $(TiO_2)^{2+}$ என்னும் எதிர் அயனியால் ஏற்படுகிறது; இவ்வயனி நீரேற்ற முடையதாக இருக்கலாம்:



$$(TiO.\ aq)^{2+} + H_2O_2 \rightleftharpoons (TiO_2.\ aq)^{2+} + H_2O$$

காரக் கரைசலில் உண்டாகும் பெராக்ஸி எதிர் அயனிக்கும் பெராக்ஸி நேர் அயனிக்குமுள்ள தொடர்பினைக் கீழ்க்காணும் சமன்பாட்டால் குறிக்கலாம்:

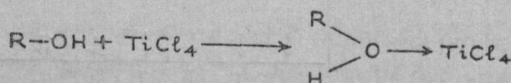


$$(TiO.aq)^{2+} + 3H_2O_2 \rightleftharpoons O_2)\ [Ti)_4]^{4-} + 6H^+$$

K_2SO_4, H_2SO_4, $TiOSO_4$-ஆகியவை கலந்த கரைசல்களுடன் மிகுதியான ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடைச் சேர்த்தால் K_2SO_4 $(TiO_2]\ SO_4 \cdot 3H_2O$ என்னும் சேர்மம் உண்டாகிறது. இதில் அநேகமாக $(TiO_2)^{2+}$ நேர் அயனி அடங்கியுள்ளது. இதன் அமைப்பில் இரண்டு ஆக்ஸிஜன் அணுக்களும் உலோகத்துடன் என்றவாறு இணைந்திருக்கலாம். ஆனால் இவ்வமைப்பு நிலைத்திரிபு (Strain) கொண்டு இருப்பதால், M-O-O என்ற அமைப்பு பொருத்தமானதாக இருக்கும். (Sidgwick).

8-26. அணைவுச் சேர்மங்கள்

$TiCl_4$, $TiBr_4$-ஆகியவை லூயி (Lewis) அமிலங்களாகச் செயல்படும்; ஆல்கஹால், ஈதர், கார்பாக்ஸி சேர்மங்கள் போன்ற ஆக்ஸிஜனைக் கொண்ட சேர்மங்களுடன் கூட்டு அணைவுச் சேர்மங்களைத் தருகின்றன.

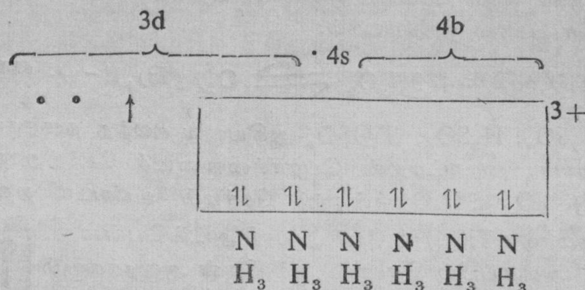


அசெட்டைல் அசெட்டோன் போன்ற ஆக்ஸிஜன் வழங்கிகளுடன் மட்டுமே கொடுக்கிணைப்புகளை உண்டாக்குகிறது.

(i) Ti^{III}-ஐக் கொண்டுள்ள அணைவு அயனிகள்: (complex ions containing Ti^{III}):

டைட்டனஸ் குளோரைடு படிக நீருடைய $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ சேர்மத்தை உண்டாக்குகிறது. இது நீரேறிய குரோமிக் குளோரைடை ஒத்துள்ளது; இவையிரண்டும் ஒத்த மாற்றங்களுக்கு ஆளாகின்றன. டைட்டனஸ் குளோரைடு, நீரியக் கரைசலில் $[Ti,\ 6H_2O]Cl_3$ என்னும் ஊதாநிற சேர்மமாக உள்ளது.

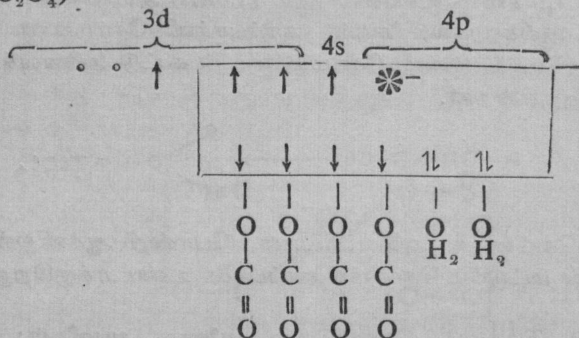
ஆல்கஹால் கரைசலில் பச்சை நிறமுடைய [Ti, $5H_2O$, Cl] Cl_2 என்ற சேர்மமாக இருக்கிறது. டைட்டேனியம் ஹெக்ஸாமீன் குளோரைடு, [Ti, $6NH_3$]Cl_3, என்ற ஒரு சேர்மம் உள்ளது. [Ti,$6H_2O$]$^{3+}$, [Ti, $6NH_3$]$^{3+}$ எதிர் அயனியில் எலெக்ட்ரான் மண்டலங்களின் விளக்கப்படம் (orbital diagram) கீழே தரப்பட்டுள்ளது. இது எண்முக (octahedral) $d^2 sp^3$ அமைப்புடையதாகும்.



[Ti,$6NH_3$]$^{3+}$ எதிர் அயனியின் எலெக்ட்ரான் மண்டல விளக்கப் படம்.

பொட்டாசியம் டை ஆக்ஸலேட்டோ அணைவுச் சேர்மம் K[TiOX_2. $2H_2O$] என்பதனுடைய எலெக்ட்ரான் மண்டல விளக்கப்படமாவது:

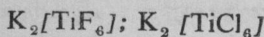
($OX=C_2O_4$)

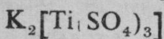


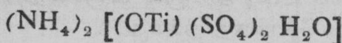
[Ti, $(C_2O_4)_2$ (H_2O_2)]$^-$ நேர் அயனியின் எலெக்ட்ரான் மண்டல விளக்கப்படம்

(ii) Ti^{IV}-ஐக் கொண்டுள்ள அணைவு அயனிகள்: [complex ions containing Ti^{IV}] இவ்வகைச் சேர்மங்களுக்கு எடுத்துக் காட்டுகளாவன:

(அ) நேர் அயனி அணைவுச் சேர்ம (complex anions) உப்புக்கள்:

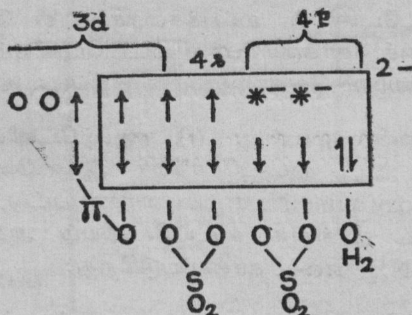

$K_2[TiF_6]$; $K_2[TiCl_6]$


$K_2[Ti(SO_4)_3]$


$(NH_4)_2[(OTi)(SO_4)_2H_2O]$

(ஆ) எதிர் அயனி அணைவுச் சேர்ம (cationic complex) உப்புக்கள்:

$[TiA_3Cl]$...இதில் A-என்பது அசெட்டைல் அசெட்டோனேட் உறுப்பைக் குறிக்கும். எல்லா அணைவுச்சேர்மங்களும் எண்முக வடிவுடையவை.



டைட்டனைல் சல்ஃபேட், $[TiO(SO_4)_2(H_2O)]^{2-}$ நேர்அயனியின் எலெக்ட்ரான் மண்டல விளக்கப்படம்.

டைட்டேனியம் அணுவின் d-ஆர்பிட்டல்களில் (எலெக்ட்ரான் மண்டலங்களில்) இரண்டு பயன்படுத்தப்படவில்லை; ஆக்ஸிஜனுல் இணைக்கப்பட்டுள்ள பிணைப்பில் ஒன்று πd பிணைப்பு ஆகும்.

8-27. பகுப்பாய்வு

(1) தனிமத்தைக் கண்டறியும் பண்பறி பகுப்பாய்வு: (i) டைட்டேனியம் உப்பானது அம்மோனியம் குளோரைடு, அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசல்களுடன் வெண்ணிற வீழ்படிவைக் கொடுக்கிறது. இவ்வீழ்படிவை நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, சிறிதளவு பாஸ்ஃபாரிக் அமிலத்தை சேர்த்தபின்னர் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு, சல்ஃபியூரிக் அமிலக் கரைசல்களையும் சேர்த்தால் ஆரஞ்சு நிறம் தோன்றுகிறது. அம்மோனியம் ஃபுளூரைடைச் சேர்த்தால் கரைசலின் நிறம் மறைகிறது.

(ii) மிக நீர்த்த அமிலம் கலந்த டைட்டேனிய உப்புக் கரைசல் குப்ஃபெர்ரான் (Cupferron) வினைபொருளுடன் மெல்லிழை திரளான (flocculent) மஞ்சள்நிற வீழ்படிவைக் கொடுக்கிறது. (குப்ஃபெர்ரான் வினை பொருளுடன் பெரிலிய உப்பு நீலநிற வீழ்படிவும் ஃபெர்ரிக் உப்பு ஆரஞ்சு மஞ்சள்நிற வீழ் படிவும் தருகின்றன என்பது ஒப்பு நோக்கத் தக்கது).

(iii) டைட்டேனியச் சேர்மக் கரைசலுடன் ஸிங்க்-அமிலக் கலவையைச் சேர்த்தால் ஊதாநிறக் கரைசல் கிடைக்கிறது. கரைசலிலுள்ள Ti^{3+} அயனியால் இந்நிறம் தோன்றுகிறது.

(iv) டைட்டேனிய உப்புக்கரைசலுடன் தைமால் (thymol) சேர்த்தால் இரத்தச் சிவப்புநிறம் தோன்றுகிறது.

(v) டைட்டேனியம் உப்புக்கரைசலுடன் சோடியம் பாஸ் ஃபேட் கரைசலைச் சேர்க்கும்போது டைட்டேனியம் பாஸ்ஃபேட், $Ti(HPO_4)_2$, என்னும் வெண்மையான வீழ்படிவு உண்டாகும்.

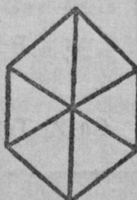
(2) எடையறி பகுப்பாய்வு: (i) டைட்டேனியம் உப்பானது டைட்டேனிய "5,7 டை-புரோமோ ஆக்ஸினேட்"டாக (5:7 dibromo 8-hydroxy quinoline) வீழ்படிவாக்கப்பட்டு, 130-140°-க்குச் சூடேற்றப்பட்ட பின்னர் டைட்டேனியம் ஆக்ஸினேட்டாக, $TiO(C_9H_4Br_2ON)_2$, எடை காணப்படுகிறது.

(ii) டைட்டேனியம், பாரா-ஹைட்ராக்ஸி ஃபீனைல் ஆர்சனிக் அமிலம், $HO \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3 \cdot H_2]$, மூலம் வீழ்படிவாக்கப் பட்டு, பின்னர் 700–800°-க்கு மின்அடுப்பில் சூடேற்றப்பட்டு TiO_2 ஆக எடை காணப்படுகிறது.

(iii) நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக் கரைசலிலிருந்து டைட்டேனியம் செலீனியஸ் அமிலக் (selenious acid) கரைசலின் உதவியால் $H_2[TiO_2 \cdot SeO_3]2H_2O$ என்ற இயைபுடைய பொருளாக வீழ்படிவாக்கப்படுகிறது. இது உயர் வெப்பநிலைக்குச் சூடேற்றப் பட்டு TiO_2-ஆக மாற்றப்பட்டு எடை காணப்படுகிறது.

8-(b). ஸிர்க்கோனியம்

[Zirconium]

அணு எண்	40		91·22	அணு எடை எண்
உருகு நிலை, —°C	1852		4	ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை
கொதி நிலை, —°C	3580	**Zr**	1·6	எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
அடர்த்தி கி./மி.லி.	6·49		6.95	அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்
		ஸிர்க்கோனியம்		
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	$[Kr]\ 4d^2 \cdot 5s^2 \cdot$			
		 h. c. p.		படிக அணிக்கோவை

8-28. வரலாறு

ஸிர்க்கோனியம் தாதுக்கள் இயற்கையில் பரவலாகக் கிடைக்கின்றன. ஸிர்க்கோன் என்ற தாதுவை பண்டைய மக்கள் பயன்படுத்தி வந்தனர். எனினும் பதினெட்டாம் நூற்றுண்டு இறுதிவரையில் இத் தாதுக்களில் கண்டுபிடிக்கப்படாத தனிமம் உள்ளது என்ற ஐயம் எழவேயில்லை. 1789-ம் ஆண்டில் 'கிளாப்ரோத்' (Klaproth) என்பவர் இலங்கையிலிருந்து கிடைத்த ஸிர்க்கோன் தாதுவைப் பகுத்தாய்ந்தபோது அதில் புதியதொரு மண் (70%) இருப்பதைக் கண்டார். இத் தாது பின்னர்

ஸிர்க்கோனியம் சிலிக்கேட், $ZrSi_4O$, எனத் தெரியவந்தது. "ஸிர்க்கோனியம்" என்ற பெயர், "தங்க நிறமுடைய (gold coloured) தாது" என்னும் சொல்லிலிருந்து பெறப்பட்டதாகும். தூய நிலையில் இவ்வுலோகத்தை "வெய்ஸ்' (Weiss) முதலியோர் தயாரித்தனர்.

8–29. தோற்றம் (கனிப்பொருளியல்)

இவ்வுலோகம் தனிநிலையில் கிடைப்பதில்லை, என்றாலும் இதன் ஆக்ஸைடு மற்றும் சிலிக்கேட் தாதுக்கள் பரவலாகக் கிடைக்கின்றன. பூமியின் மேலோட்டில் இவ்வுலோகம் சுமார் 0·022% உள்ளது. இதன் தாதுக்களாவன:

தனிமம்	அமைப்பு	%Zr, O_2
(1) ஸிர்க்கோன் (Zircon)	$ZrSiO_4$ (ஆர்த்தோ சிலிக்கேட்)	55%
(2) பேடெலெயிட் (Baddeleyite) (ஸிர்க்கோனியா)	ZrO_2	80·95%
(3) ஸிர்கெலேட் (Zirkelite)	$(Ca,Fe)O\cdot 2(Zr,Ti,Th)O_2$	50%
(4) ஊலிகைட் (Uhligite)	$Ca(Zr,Ti)_2\cdot O_5\cdot Al_2TiO_5$.	33%

இக் கனிமங்களில் ஸிர்க்கோனும், பேடெலெயிட்டும் முக்கியமானவைகளாகும். இவற்றில் ஹாஃப்னியம், டைட்டேனியம், அலுமினியம் மற்றும் சிறு அளவில் அருமண் உலோகங்கள் மாசுகளாகக் கலந்துள்ளன. ஸிர்க்கோன் தாது நியூ சௌத் வேல்ஸ், பிரேஸில், இந்தியா ஆகிய நாடுகளில் காணக் கிடைக்கிறது. நம் நாட்டில் கடற்கரை மணலில் ஸிர்க்கோன், இல்மெனைட், மோனேஸைட் ஆகியவை கலந்துள்ளன. பேடெலெயிட் தாது இலங்கையிலும் பிரேஸிலும் கிடைக்கிறது. இத் தாதுக்களைத் தவிர பல அரிய தாதுக்களிலும் (சிலிகேட்கள்–டைட்டேனேட்டுகள் முதலியவைகளில்) இவ்வுலோகம் காணப்படுகிறது.

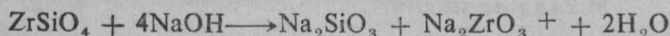
8-30. பிரித்தெடுத்தல் (உலோகவியல்)

இயற்கையில் கிடைக்கும் தாதுக்களுடன் கல், மண் போன்ற மாசுக்கள் கலந்திருக்கும். இவற்றை அடர்த்தி வேறுபாட்டை அடிப்படையாகக் கொண்ட முறைகள் மூலம் அகற்றிவிடலாம். தாதுவை நன்கு சூடேற்றி, பின்னர் திடீரெனக் குளிர வைப்பதன் மூலம் நன்கு பொடியாக்கலாம்.

(i) தாதுவுடன் கார்பன் கலந்த கலவையை ஓர் மின் உலையில் 2200°-Cக்கு சூடேற்றி சிலிக்காவை (90-95%) அகற்றி விடலாம்.

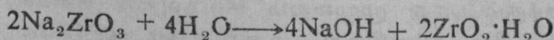
(ii) சூடான சல்ஃபியூரிக் அல்லது ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்து அயர்னில் (இரும்பில்) பெரும் பகுதியை நீக்கி விடலாம். சிலிக்கேட் அல்லது ஆக்ஸைடு தாதுவிலிருந்து உலோகத்தைப் பிரித்தெடுக்க கையாளப்படும் முறை நமக்கு எந்த அளவு தூய நிலையில் உலோகம் தேவைப்படுகிறது என்பதை பொறுத்ததாகும்.

1. உருக்குதல் முறை (Fusion Method): ஸிர்க்கோன் தாதுவை உருக்குதல் முறையைக் கொண்டு சிதைவுறச் செய்யலாம். உருக்கப்பட்ட சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடின் மீது தூளாக்கப்பட்ட ஸிர்க்கோன் தாது தூவப்படுகிறது. இதனால் மிகுதியான நுரைத்தலின்றி உருகுதல் நிகழ்கிறது. தாதுவிலுள்ள சிலிக்காவின் பெரும்பகுதி கரையும் சோடியம் சிலிக்கேட்டாக, Na_2SiO_3, கரைசலுடன் சென்றுவிடும்.



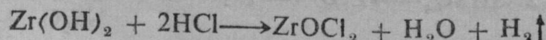
$$ZrSiO_4 + 4NaOH \longrightarrow Na_2SiO_3 + Na_2ZrO_3 + + 2H_2O$$

எளிதில் கரையாத சோடியம் ஸிர்க்கோனேட், Na_2ZrO_3 கசடுகளுடன் தங்கி விடுகிறது. இதனை நீருடன் வினைப்படுத்தினால் ஸிர்க்கோனேட்டானது ஸிர்க்கோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடாக $ZrO_2 . H_2O$ மாற்றப்படுகிறது.



$$2Na_2ZrO_3 + 4H_2O \longrightarrow 4NaOH + 2ZrO_2 \cdot H_2O$$

இதனை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, கரைசலை ஆவியாக்கினால் ''ஸிர்க்கோனியம் ஆக்ஸி குளோரைடு $ZrOCl_2$'' கிடைக்கிறது.



$$Zr(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow ZrOCl_2 + H_2O + H_2\uparrow$$

செயல்முறை சுருக்கம்

ஸிர்க்கோன் ($ZrSiO_4$)

↓ NaOH-உடன் சேர்த்தல் நீரைச் சேர்த்தல்

வடிநீர்; Na_2SiO_3

கசடு (Na_2ZrO_3 முதலியன)

↓ நீருடன் கொதிக்க வைத்தல்

Zr, Ti ஹைட்ராக்ஸைடுகள்

↓ HCl-ல் கரைத்தல்

கரைசல்

↓ HCl சேர்த்து ஆவியாக்கல்; நீரைச் சேர்த்தல்

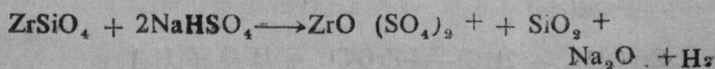
கசடு சிலிக்கா முதலியன

வடிநீர்

↓ சிறிது HCl சேர்த்து படிகமாக்குதல்

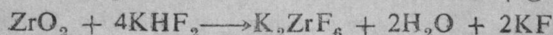
$ZrOCl_2$

(2) தூளாக்கப்பட்ட தாதுவை மிகுதியான $NaHSO_4$-உடன் சேர்த்து உருக்கும்போது முழுவதும் சிதைவுற்று சிலிக்காவின் பெரும் பகுதி பின் தங்குகிறது. உண்டாகும் ஸிர்க்கோனைல் சல்ஃபேட் அடர் H_2SO_4(கந்தக) அமிலத்தால் அல்லது சூடான நீர் சேர்த்து கரைத்துப் பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது.

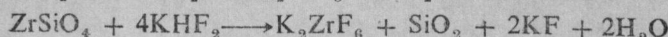


$$ZrSiO_4 + 2NaHSO_4 \longrightarrow ZrO\ (SO_4)_2 + + SiO_2 + Na_2O + H_2$$

(3) கார ஹைட்ரோ ஃபுளூரைடுடன் உருக்குதல்: ஸிர்க்கோனியத் தாதுவுடன் பொட்டாசியம் ஹைட்ரோ ஃபுளூரைடு, KHF_2, சேர்த்து நன்கு உருக்க வேண்டும்; அப்பொழுது பொட்டாசியம் ஃபுளூவோ ஸிர்க்கோனேட் உண்டாகிறது.



$$ZrO_2 + 4KHF_2 \longrightarrow K_2ZrF_6 + 2H_2O + 2KF$$



$$ZrSiO_4 + 4KHF_2 \longrightarrow K_2ZrF_6 + SiO_2 + 2KF + 2H_2O$$

கிடைக்கும் பொருளுடன் ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலம் கலந்த நீரைச் சேர்த்து கொதிக்க வைக்க வேண்டும். இதனை வடிகட்டி கரையாத ஃபுளூவோ சிலிக்கேட்டை அகற்றி விடலாம். சூடான கரைசலைக் குளிர வைத்தால் "பொட்டாசியம் ஃபுளூவோ ஸிர்க்கோனேட் K_2ZrF_6" படிகங்கள் படிகின்றன. இவற்றைப் பிரித்தெடுத்து சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தி, கரைசலை உலரும் வரை ஆவியாக்கவேண்டும். இதனுடன் நீரைச் சேர்த்து கழுவும்போது பொட்டாசியம் சல்ஃபேட் நீக்கப் படுகிறது.

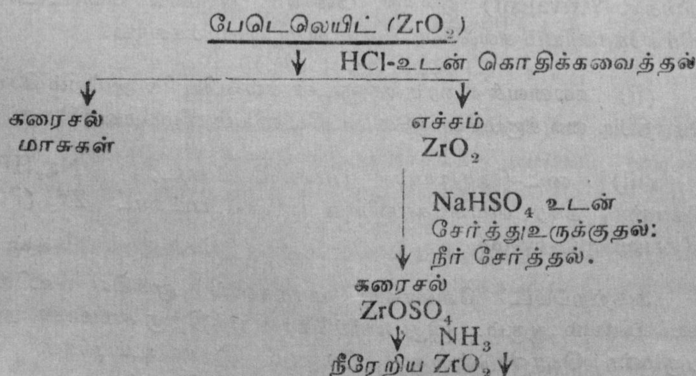
(4) கார்பனுடன் மின்னுலையில் சூடேற்றுதல்: அடர்விக்கப் பட்ட தாதுவும், கல்கரியும் சேர்ந்த கலவை ஓர் மின்உலையில் சூடேற்றப்படுகிறது:



$$ZrO_2 + 4C \longrightarrow ZrC_2 + 2CO$$

சிலிக்காவின் பெரும்பகுதி, அயர்ன் ஆக்ஸைடு, மற்ற மாசுக்கள் கலந்த அனைத்தும் ஆவியாகி அகற்றப்படுகின்றன. கிடைக்கும் கார்பைடை ராஜதிராவகத்தில் கரைக்கலாம். ஆனால் சூடேற்றப் பட்ட (300°C) கார்பைடு மீது குளோரினைச் செலுத்தினால் ஸிர்க்கோனியம் குளோரைடு $ZrCl_4$ உண்டாகிறது.

(4) பேப்டெலெயிட் கனிமத்திலிருந்து ஸிர்க்கோனியாவை பெறும்முறையின் செயல்முறை விளக்கம்



மாசுகளை அகற்றுதல் (Seperation of the impurities) : ஸிர்க்கோனியம் ஆக்ஸைடு, ஆக்ஸிகுளோரைடு போன்ற சேர்மங்களுடன் அயர்ன் அலுமினியம், டைட்டேனியம், ஹாஃப்னியம், அருமண் உலோகங்கள் போன்ற பல்வேறு மாசுகள் கலந்துள்ளன. எனவே உலோகத்தை எளிய தூய நிலையில் பெறுவது எளிதன்று.

அயர்னை முற்றிலும் அகற்றுவது கடினமே. என்றாலும் அதற்குப் பலமுறைகள் கையாளப் படுகின்றன. சிறிது அமிலங் கலந்த ஸிர்கோனிய உப்பின் கரைசலைக் கொதிக்க வைத்து அதனுடன் சோடியம் தயோ சல்ஃபேட்டை ($Na_2S_2O_3$) சேர்த்தால் 'ஸிர்க்கோனியா தோரியா, டைட்டேனியா ஆகியவை வீழ் படிவாக்கப் படுகின்றன. ஆனால் அயர்ன், அலுமினியம் மற்றும் அருமண் உலோகங்கள் கரைசலில் தங்கி விடுகின்றன. பகுப்பாய்வு முறைகளில் ஸிர்க்கோனியத்தின் கரைசலில் இருந்து அயர்னைப் பிரித்து அகற்றும் முறைகளாவன:

(i) டார்டாரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் அம்மோனியம் சல்ஃபைடு, $(NH_4)_2S$, அயர்னை வீழ்ப்படிவாக்கும், ஸிர்க்கோனியத்தை வீழ்படியச் செய்யாது.

(ii) ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் கலந்த கரைசலில் இருந்து ஈதர் $FeCl_3$-ஐப் பிரித்து எடுக்கும்; ஆனால் $ZrCl_4$–ஐ அகற்றுவதில்லை.

ஸிர்க்கோனியக் கரைசலில் இருந்து டைட்டேனியத்தை அகற்றப் பயன்படும் முறைகளாவன:

(i) ஒரு சேர்மத்திலிலுள்ள டைட்டேனியத்தை மூவிணைப்பு நிலைக்கு (trivalent) ஒடுக்கி, பின்னர் அதனைப் பொட்டாசியம் ஸிர்க்கோனியம் சல்ஃபேட்டாக வீழ்படிவாக்கலாம்.

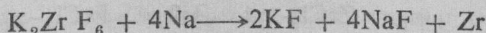
(ii) கலவைக் கரைசல்களுடன் சல்ஃபியூரிக் அமிலம் சேர்த்து கொதிக்க வைக்கும்போது டைட்டேனியம் வீழ்படிவாகிறது.

(iii) டை–சோடியம் பாஸ்ஃபேட்டை, (Na_2HPO_4), கொண்டு கார ஸிர்க்கோனியம் பாஸ்ஃபேட்டை $Zr_3(PO_4)_4$, வீ்ழ்படிவாக்கலாம்.

அகற்றப்பட வேண்டிய மாசுகளில் முக்கிய உலோகம் ஹாஃப்னியம் ஆகும். இது ஸிர்க்கோனியத்திற்கு சமமான அணுப் பகுமண் கொண்டுள்ளது; மேலும் இதன் உப்புக்கள் ஸிர்க்கோனியத்தின் உப்புக்களுடன் ஒத்த வடிவு கொண்டவை.

பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல், பின்னப் படிகமாக்குதல், அயனிப் பரிமாற்றம் (ion exchange) ஆகிய முறைகளைக் கொண்டு இவற்றைப் பிரிக்கலாம். இம்முறைகளில் கரைப்பானைக் கொண்டு பிரித்தெடுத்தலே பெரிதும் பயன்படுகிறது; இதனைப் பல வழிகளில் கையாளலாம். ஒரு முறையில் பண்படா (crude) $ZrCl_4$ மீது தயோ சயனேட் கொண்ட மீத்தைல்-ஐஸோ ப்யூட்டைல் கீட்டோனை முரணோட்ட முறையில் (Cunter current) செலுத்தினல் இக்கரைப்பான் ஹாஃப்னியத்தையும் ஸிர்க்கோனியத்தையும் பிரித்தெடுக்கிறது. இதனை சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் கலந்து, பின்னர் அம்மோனியா சேர்த்து அமிலத்துவத்தைக் குறைத்தால் $Zr(SO_4)_2$ வீழ்படிவாகிறது. இதனுடன் அம்மோனியா கலந்து கலக்கினல் $Zr(OH)_4$ கிடைக்கிறது. இதனை உயர் வெப்ப நிலைக்குச் சூடேற்றினல் ZrO_2 உண்டாகிறது.

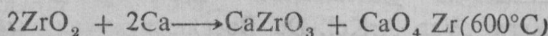
ஸிர்க்கோனியத்தைப் பிரித்தெடுத்தல்: (i) பெர்ஸீலியஸ் முறையில் பொட்டாசியம் ஃபுளுவோ ஸிர்க்கோனேட்டை, $K_2[ZrF_6]$ சோடியம் அல்லது பொட்டாசியத்துடன் ஒடுக்கும் போது தூள் வடிவில் மாசு கலந்த உலோகம் பெறப்படுகிறது.



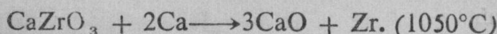
$$K_2ZrF_6 + 4Na \longrightarrow 2KF + 4NaF + Zr$$

விளை பொருளை நீர்த்த ஹைட்ரோ-குளோரிக் அமிலம் (HCl) மற்றும் அம்மோனியம் குளோரைடு கொண்டு பலமுறை கழுவிய பின்னர், கடைசியாக ஆல்கஹாலைக் கொண்டு கழுவ வேண்டும்.

(ii). ஸிர்க்கோனியம் ஆக்ஸைடைக் கால்சியத்துடன் சேர்த்து ஒடுக்கி 98% தூய ஸிர்க்கோனியத்தைப் பெறலாம்.



$$2ZrO_2 + 2Ca \longrightarrow CaZrO_3 + CaO_4\ Zr (600°C)$$



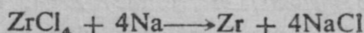
$$CaZrO_3 + 2Ca \longrightarrow 3CaO + Zr.\ (1050°C)$$

விளை பொருளை நன்கு பொடியாக்கிய பின்னர் நீர், அசெட்டிக் அமிலம், நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் முடிவில் அசெட்டோன் ஆகியவற்றினல் கழுவ வேண்டும்.

முதலில் சாதாரண வெப்ப நிலையிலும், 250°C-ல் வெற்றிடத்திலும், முடிவாக 1000°C-ல் வெற்றிடமாக்கப்பட்ட பீங்கான் குழாயிலும் உலர்த்தப்படுகிறது.

கால்சியத்திற்குப் பதிலாக கால்சியமும் சோடியம் சேர்ந்த கலவை ஒடுக்கியாகப் பயன் படுத்தப் படுகின்றது.

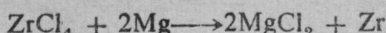
(ii) நீரற்ற ஸிர்க்கோனியம் டெட்ரா-குளோரைடுடன் மிகுதியான சோடியம் சேர்த்து 500°C-க்கு சூடேற்றப்படுகிறது. தூயநிலையில், ஆனால் இறுக்கம் அற்றநிலையில், உலோகம் கிடைக்கிறது, (Lely and Hamburger).



$$ZrCl_4 + 4Na \longrightarrow Zr + 4NaCl$$

விளை பொருளை முதலில் நீராலும் பின்னர் ஹைட்ரோ-குளோரிக் அமிலத்தாலும் கழுவ வேண்டும். தூள்வடிவில் கிடைக்கும் ஸிர்க்கோனியத்தை அமுக்குதல் மூலம் குச்சிகளாகப் பெறலாம்.

(4) தற்காலத்தில் பெருமளவில் இவ்வுலோகத்தைத் தயாரிக்க ஸிர்க்கோனியா அல்லது ஸிர்க்கோனியம் டெட்ரா குளோரைடு மெக்னீஷியத்துடன் ஒடுக்கப்படுகிறது. டெட்ரா குளோரைடு ஆவி சூடேற்றப்பட்ட மெக்னீஷியத்தின் மீது செலுத்தப்படுகிறது.



$$ZrCl_4 + 2Mg \longrightarrow 2MgCl_2 + Zr$$

(5) மின் பகுப்பு முறை: $ZrCl_4$-ஐச் சிறிது $FeCl_3$-உடன் சேர்த்து மின்னாற் பகுக்கலாம்; பிளாட்டினம் எதிர்மின் முனையாகப் பயன்படுகிறது. ஸிர்க்கோனைல் சல்ஃபேட்டுக் கரைசலை மின்னாற் பகுத்தால் வெள்ளி போன்ற வெண்ணிறமுள்ள இறுக்கமான உலோகம் கிடைக்கிறது. இம்முறையில் ஸிர்க்கோனைல் சல்ஃபேட் நீராற் சிதைவுறுவதைத் தடுக்க, மின்பகு பொருளுடன் சோடியம் சல்பேட் சேர்க்கப்படுகிறது.

ஸிர்க்கோனியத்தைத் தூய்மையாக்கல்: தூய இறுக்கமான, கம்பியாக நீட்டப்படும் தன்மையுள்ள உலோகத்தை வான் ஆர்க்கெல், டிபோர் (Van ArKel,-De Boer)முறையைப் பயன் படுத்தி தயாரிக்கலாம்.

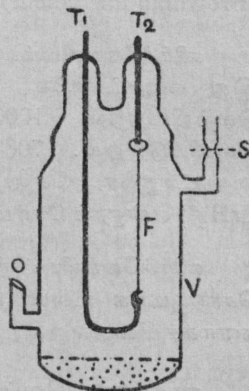
ஓர் எளிதில் ஆவியாகும் ஸிர்க்கோனிய சேர்மம் (ZrI_4) வெற்றிடத்தில் கனல் ஒளிர்வுடன் கூடிய கம்பி மீது வெப்பச் சிதைவடையச் செய்யப்படுகிறது. ZrI_4 சிதைவுறும் வெப்ப நிலையானது உலோக ஸிர்க்கோனியம் ஆவியாகும் வெப்ப நிலையை விடக் குறைவானதாகும். எனவே உலோகமானது படிக வடிவில் கம்பி இழை மீது படிகின்றது. இதுவே இம்முறையின் தத்துவமாகும்.

மேற்கூறிய முறைகளில் ஒன்றில் தயாரிக்கப்பட்ட ஸிர்க்கோனியத்தை தூள் வடிவில் எடுத்துக் கொண்டு சிறிது அயோ

டினுடன் கலந்து 'V' என்னும் பாத்திரத்திலுள்ள திறப்பு O வழியாகச் செலுத்த வண்டும்.

பின்னர் O என்னும் திறப்பு மூடப்படுகிறது; பாத்திரத்தில் வெற்றிடம் உண்டாக்கிய பிறகு S என்னும் திறப்பும் மூடப்படுகிறது.

TiT_2 என்னும் டங்ஸ்ட்டன் தண்டுகளுக்குகிடையே டங்ஸ்ட்டன் கம்பியிழை (F) விறைப்பாக பொருத்தப்பட்டுள்ளது. இதன் வழியே மின்சாரத்தைச் செலுத்தி 1800°C-க்கு சூடேற்ற வேண்டும். பாத்திரம் முழுவதும் மின்னுலையில் வைத்து 600°C-க்கு சூடேற்றப்படுகிறது. ஸிர்க்கோனியம் அயோடைடு உண்டாகி ஊடுருவிப் பரவுகிறது. அப்பொழுது கனல் ஒளிர் வாயுள்ள கம்பியிழை மீது பட்டுச் சிதைவுறுவதால் உண்டாகும் உலோகம் அதன்மீது படிகிறது. இவ்வினையில் விடுவிக்கப்படும் அயோடின் மீண்டும் ஸிர்கோனியத்துடன் சேர்ந்து அதனை அயோடைடாக கம்பியிழைக்குச் சுமந்து வரும் இவ்வாருக உலோகம் கம்பியிழை மீது மேலும் மேலும் படிந்து அதன் தடிப்பு அதிகமாவதால் செலுத்தப்படும் மின்சாரத்தின் அளவும் அதிகரிக்கப் படுகிறது. இம்முறையில் கிடைக்கும் ஸிர்க்கோனியம் உலோகம் கம்பியாக நீட்டப்படும் தன்மையில் காப்பரை ஒத்துள்ளது.



படம் 45. ஸிர்க்கோனியத்தைத் தூய்மையாக்கல்



$$Zr + 2I_2 \longrightarrow ZrI_4 \longrightarrow Zr + 2I_2$$

இதே முறையைக் கையாண்டு கம்பியாகும் தன்மையுள்ள டைட்டேனியத்தைத் தயாரிக்கலாம்.

கம்பியாகும் தன்மையையுடைய ஸிர்க்கோனியம் விலையுயர்ந்தது. இது அமிலங்கள் காரங்கள் ஆகியவற்றின் அரிமானத்தைத் தடுக்கும் இயல்புடையது; எனவே இது ரேயான் இழைகளை உருவாக்கும் துளை முகப்புகளில் (Rayon spinnerets) பயன்படுகிறது.

8-31. பண்புகள்

ஸிர்க்கோனியம் படிக, படிகமற்ற இரண்டு வடிவங்களிலும் கிடைக்கிறது. இது வெண்மை நிறமுடைய, கெட்டியான உலோகம். படிக உருவமற்றவகை நீலங்கலந்த கறுப்பு நிற முடையது. இவ்வுலோகத்தின் அடர்த்தி 6·49 ஆகும். நன்கு பொடியாக்கப்பட்ட உலோகத் துகள்களை நீரில் தொங்க விடும்போது, அத்துகள்கள் ப்ரௌனியன் இயக்கத்திற்கு (Brownian movement) ஆளாகின்றன.

ஸிர்க்கோனியம், வாயுக்களை உறிஞ்சும் தன்மையுள்ளது. இது ஹைட்ரஜனை உறிஞ்சி உறுதியாகப்பற்றிக் கொள்ளும்; வெற்றிடத்தில் 1000°C-க்கு சூடேற்றப்பட்டால் ஹைட்ரஜனை வெளியிடுகிறது. 700°C வெப்ப நிலையில் இவ்வுலோகத்தின் மீது ஹைட்ரஜனை செலுத்தி ''ஸிர்க்கோனியம். டை-ஹைட்ரைடு ZrH_2'' என்னும் சேர்மம் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது.

ஸிர்க்கோனியம் நீருடன் வினை புரியாது, நிலையாக உள்ளது. செஞ்சூடாக உள்ள தனிமத்தால் நீராவி அதன் இயைபுறுப்பு களாகச் சிதைவுறுகிறது.

சாதாரண வெப்ப நிலையில் இரு வடிவ அமைப்புக்களிலும் இவ்வுலோகம் நிலையானது. ஆக்ஸிஜனுடன் உயர் வெப்ப நிலைகளில் சேர்ந்து ஆக்ஸைடு உண்டாகி. அது உலோகத்தின் மீது படலமாகப் படியும். இதனை வெற்றிடத்தில் சூடுபடுத்தினால் ஆக்ஸைடு படலம் உலோகத்தினுள்ளேயே கரைந்துவிடும். இதனால் மேற்பரப்பில் உலோகப் பளபளப்பு மீட்கப்படுவதுடன் உலோகத்தின் உருகு நிலையும் உயருகிறது; ஆனால் இதன் கம்பியாகும் தன்மை குறைவடைகிறது.

ஆக்ஸிஜனுடன் போன்றே நைட்ரஜனுடனும் இவ்வுலோகம் வினைபுரிகிறது. ஆனால் இதன் நைட்ரைடு 1000°C-ல் சிதைவுறு கிறது. உயர் வெப்பநிலைகளில் காற்றில் எரிந்து ஆக்ஸைடு, நைட்ரைடு, ஆக்ஸோ, நைட்ரைடு, Zr_2ON_2, ஆகியவற்றின் கலவை உண்டாகிறது.

சூடேற்றப்பட்ட உலோகம் குளோரின் அல்லது புரோமின் ஆவியுடன் வினைபுரிந்து டெட்ரா-ஹாலைடுகளைத் தருகிறது. புரோ மின் நீர்மன் மெதுவாக வினைபுரியும். அயோடின் தூய உலோகத் தைத் தாக்குவதில்லை; உயர் வெப்ப நிலைகளில் மாசு கலந்த உலோகத்துடன் வினைபுரியும் தூய ஸிர்க்கோனிய உலோகம் அரி மானத் தடை கொண்டது. (Corrosion resistant). அமிலங்

களாலும், காரங்களாலும் இது பாதிக்கப்படுவதில்லை. ஆனால் ஹைட்ரோ ஃப்புளூரிக் (HF) அமிலத்தில் இவ்வுலோகம் எளிதில் கரையும். சாதாரண படிக உருவமற்ற ஸிர்க்கோனியம் காரத்துடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜனை வெளிவிடும்; இதனை உருகிய காரத்தில் கரைத்து விடலாம். இவ்வுலோகம், டைட்டேனியத்தைப் போல, மற்ற உலோகங்களுடன் எளிதில் இணைந்து, உலோகக் கலவைகளைத் தருவதில்லை. இது காப்பர், சில்வர் கோல்டு, மெக்னீஷியம், மெர்க்குரி, அலுமினியம் ஆகியவற்றுடன் உலோகக் கலவைகளைத் தருகிறது. அலுமினியத்துடன் கலக்கும் போது $ZrAl_2$, Zr_3Al_4 ஆகிய சேர்மங்கள் உண்டாவதாகக் காணப் பட்டுள்ளது.

8-32. பயன்கள்

(i) துவக்கத்தில் இவ்வுலோகம் புகையற்ற, பேரொளியுடன் எரியும் பல்புகளை (Smokeless flash light bulbs) செய்யப் பயன் பட்டது. இக்கலவையில் 13·5% Mg, 58% $Ba(NO_3)_2$, 28·5% Zr உள்ளன.

(2) ஸிர்க்கோனியத்துள் உயர் வெற்றிட ரேடியோ, மற்றும் ஒளிமின் குழாய்கள், (high vacuum radio and photo electric tubes) செய்வதில் பயன்படுகிறது.

(3) ஸிர்க்கோனிய உலோகக் கலவைகள் பயன்மிக்கவை. ஃபெர்ரோ–ஸிர்க்கோனியக் கலவை சிறந்த ஒடுக்கியாகவும் ஆக்ஸிஜன் நீக்கியாகவும் பயன்படுகிறது. எஃகுத் தொழிலில் இது திறன்மிக்க மாசு நீக்கியாக (efficient & cavenger)ச் செயல் படுகிறது. ஸிர்க்கோனியம் எஃகுவிற்கு கட்டுவிடாத் தன்மை யையும் தேய்மானம், அரிமானம் ஆகியவற்றைத் தடுக்கும் ஆற்றலையும் அளிக்கிறது.

(4) ஸிர்க்கோனியா, வெப்பந்தாங்கவல்ல பொருள்கள் (refractory ware), மூசைகள் செய்யப் பயன்படுகிறது. இவை உயர் வெப்பங்களைத் தாங்குவதோடு, அமிலங்கள், உருக்கப்பட்ட காரங்கள் மற்றும் இளக்கிகளாலும் பாதிக்கப் படுவதில்லை.

(5) கண்ணாடியுடன் ஸிர்க்கோனியம் ஆக்ஸைடைச் சேர்த்தால் அதன் தடுப்பு சக்தி அதிகரிக்கிறது சுமார் 6% ஸிர்க் கோனியாவை கண்ணாடியுடன் சேர்த்தால், கிடைக்கும் பொருள் நீர், சில அமிலங்கள், காரங்கள் ஆகியவற்றால் பாதிக்கப் படுவ தில்லை.

(6) ஸிர்க்கோனியத்தின் சேர்மங்கள் (ஆக்ஸைடு, சிலிக்கேட், பாஸ்ஃபேட், காரசல்ஃபேட் முதலியன) வர்ணப் பொருள்களாகப் பயன்டுகின்றன. இவை நல்ல மூடு திறனும் (covering power), நச்சுத்தன்மையற்ற இயல்பும் கொண்டவைகளாகும்.

(7) சில ஸிர்க்கோனிய சேர்மங்களின் பயன்களாவன:

ஸிர்க்கோனிய அசெட்டேட்.............பட்டுத்தொழிலில்.

ஸிர்க்கோனிய நைட்ரேட்...... ....உணவைப் பாதுகாப்பதில்

ஸிர்க்கோனிய ஹைட்ராக்ஸைடு................நீரைத் தூய்மைப் படுத்துவதில்

ஸிர்க்கோனிய கார்பைடு ....தேய்க்கும் பொருளாக (சாணைக்கல்)

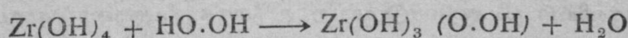
ஸிர்க்கோனிய உப்புக்கள்.................பாஸ்ஃபேட்டுகளின் பகுப்பாய்வில் பயன்படுகின்றன.

8-33. ஸிர்க்கோனியத்தின் சேர்மங்கள்

ஆக்ஸைடு: ZrO, Zr_2O_3, ZrO_2, Zr_2O_5, ZrO_3 ஆகிய ஆக்ஸைடுகள் உண்டாவதாகக் கூறப்பட்டுள்ளது. ஆனால் ZrO_2 மட்டுமே நிலையானதாகும். இயற்கையில் கிடைக்கும் ஸிர்க்கோனியத் தாதுவில் $ZrO_2 = 80{\cdot}54\%$, $SiO_2 = 2{\cdot}1\%$, $TiO_2 = 0{\cdot}12\%$, $Al_2O_3 = 3{\cdot}07\%$, $Fe_2O_3 = 9{\cdot}03\%$ மீதி மற்ற மாசுகளும் அடங்கியுள்ளன. உலோகத்தை காற்றில் அல்லது ஆக்ஸிஜனில் எரித்து ஆக்ஸைடைத் தயாரிக்கலாம். இது வெண்ணிறமானப் பொருள்; ஆனுல் இதனுடன் கலந்துள்ள Fe_2O_3 போன்ற மாசுகளால் இது பல நிறங்களைப் பெற்றுள்ளது. இது மிக உயர்ந்த உருகுநிலையைக் (2700°C) கொண்டுள்ளது. இதனைக் கார்பன் மற்றும் குளோரினுடன் சேர்த்து சூடேற்றும் போது டெட்ரா-குளோரைடு உண்டாகிறது. கனல் ஒளிர்வு நிலைக்குச் சூடேற்றப்பட்ட ஆக்ஸைடு அமிலங்களால் பாதிக்கப்படுவதில்லை. ஹைட்ரோஃபுளூரிக் அமிலத்தில் மட்டும் மெதுவாகக் கரையும்.

ஹைட்ராக்ஸைடு: உண்மையான ஹைட்ராக்ஸைடு $Zr(OH)_4$ கிடைப்பதில்லை. ஸிர்க்கோனியம் (IV) கரைசல்களுடன் ஹைட்ராக்ஸைடைச் சேர்த்தால் வெண்மையான, கொழகொழப்பான வீழ்படிவு $ZrO_2 . nH_2O$, உண்டாகிறது. இதனைச் சூடேற்றினுல் கெட்டியானதும் கரையாததுமான ZrO_2 கிடைக்கிறது. ஸிர்க்கோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடிலுள்ள நீரின் அளவு வேறுபடுகிறது: (i) $ZrO_2 . H_2O$ அல்லது H_2ZrO_3 மெட்டா ஸிர்க்கோனிக் அமிலம். (ii) ஸிர்க்கோனைல் ஹைட்ராக்ஸைடு $ZrO(OH)_2$. இது பலபடியாகும் இயல்பைக் கொண்டுள்ளது.

ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு கலந்துள்ள ஸிர்க்கோனியம் சல்ஃபேட்டுடன் அம்மோனியா சேர்க்கப்பட்டால், கொழகொழப்பான வீழ்படிவு, நீருடைய ஸிர்க்கோனியம் பெராக்ஸைடு (பெர் ஸிர்க்கோனிக் அமிலம்) $ZrK(OH)_3O.\ OH$, உண்டாகிறது.



$$Zr(OH)_4 + HO.OH \longrightarrow Zr(OH)_3\ (O.OH) + H_2O$$

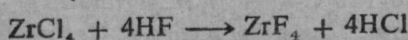
இந்த நீரேறிய பெராக்ஸைடை ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு, கலந்துள்ள பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடில் கரைத்து, இக் கரைசலுடன் 3°C-ல் ஆல்கஹால் சேர்த்தால் பொட்டாசியம் பெர்-ஸிர்க்கோனேட் $K_4Zr_2O_{11}.\ 9H_2O$ வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது.

ஸிர்க்கோனேட்டுகள் (zirconates): நீருடைய ஸிர்க்கோனியம் ஆக்ஸைடு ஈரியல்புள்ளது. இது (i) அமிலங்களுடன் வினைபுரிந்து $ZrCl_4$ போன்ற இயல்பு உப்புக்களைத் தரும். (ii) ஈரிணைதிறன் கொண்ட ஸிர்க்கோனைல், ZrO_2 உறுப்புடன் சேர்ந்து கார உப்புக்களைத் தருகிறது (எ–டு) $ZrOCl_2$, (iii) ஸிர்க்கோனேட்டுகள் அல்லது மெட்டா ஸிர்க்கோனேட்டுகளைக் கொடுக்கிறது: இவற்றில் ஸிர்க்கோனைல் ஹைட்ராக்ஸைடு $ZrO(OH)_2$ H_2ZrO_3 (மெட்டா-ஸிர்க்கோனிக் அமிலமாக) செயல் படுகிறது.

ஸிர்க்கோனேட்டுகள் எனப்படும் சேர்மங்கள் மற்ற உலோகங்களின் ஆக்ஸைடுகள், ஹைட்ராக்ஸைடுகள் போன்றவற்றை அவற்றையொத்த ஸிர்க்கோனியம் சேர்மங்களுடன் கலந்து, அக்கலவைகளை 1000-2500°C-க்கு சூடேற்றித் தயாரிக்கலாம். இவை கலப்பு உலோக ஆக்ஸைடுகளாகும். ஸிர்க்கோனேட் அயனி என்னும் 'தனிப்பட்ட (discrete) அயனி' கிடைக்கப் பெறவில்லை. $M_2^{II}ZrO_4$ என்னும் வாய்பாடுடைய பல சேர்மங்கள் உள்ளன.

ஸிர்க்கோனியாவை சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் உருக்கும்போது, சோடியம் ஸிர்க்கோனேட் உண்டாகிறது. சோடியம் மெட்டா ஸிர்க்கோனேட், Na_2ZrO_3, அல்லது சோடியம் ஆர்த்தோ-ஸிர்க்கோனேட் Na_4ZrO_4, $(2Na_2O.ZrO_2)$ ஆக இருக்கும். $CaZrO_3$, $BaZrO_3$ $MgZrO_3$, $PbZrO_3$ ஆகிய மெட்டா ஸிர்க்கோனேட்டுகளும் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன.

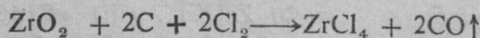
ஃபுளூரைடு ZrF_4: ஸிர்க்கோனியாவை (ZrO_2) ஹைட்ரோஃபுளூரிக் அமிலத்தில் கரைத்தால் ஸிர்க்கோனியம் ஃபுளூரைடு கிடைக்கிறது. அல்லது ஸிர்க்கோனியம் டெட்ரா குளோரைடுடன் நீரற்ற ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடு வினைபுரிவதாலும் இது உண்டாகிறது.



$$ZrCl_4 + 4HF \longrightarrow ZrF_4 + 4HCl$$

இது வெண்மையான படிகப் பொருளாகும்; இது பதங்கமாகும் இயல்புடையது. நீரில் மிகக் குறைவாகக் கரையும். இது படிக நீருடைய உப்பு, $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ ஆகும். அம்மோனியா நீர்மத்துடன் $5ZrF_4 \cdot 2NH_3$ என்ற வெண்ணிறத்தூள் கிடைக்கிறது. ஸிர்க்கோனியம் ஃபுளூரைடு மற்ற உலோக ஃபுளூரைடுகளுடன் சேர்ந்து ஃபுளூவோ ஸிர்க்கோனேட்டுகள் $M^I_2 ZrF_6$ என்ற அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகிறது. இவற்றின் எண்கோண $(ZrF_6)^{2-}$ அயனிகள் அடங்கியுள்ளன எனக் கருதப்படுகிறது.

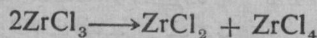
குளோரைடுகள்: $ZrCl_2$, $ZrCl_3$, $ZrCl_4$ ஆகிய குளோரைடுகள் கிடைத்துள்ளன. ஸிர்க்கோனியம் குளோரினில் எரியும்போது ஸிர்க்கோனியம் டெட்ரா குளோரைடு $ZrCl_4$ உண்டாகிறது. அல்லது ஸிர்க்கோனியாவுடன் கார்பன் சேர்ந்த கலவையைச் சூடேற்றி அதன் மீது குளோரினைச் செலுத்தியும் அதனைத் தயாரிக்கலாம்.



$$ZrO_2 + 2C + 2Cl_2 \longrightarrow ZrCl_4 + 2CO\uparrow$$

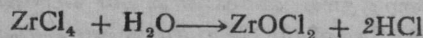
இதன் அமிலக் கரைசலிலிருந்து வெண்படிகங்கள் உண்டாகின்றன. இதன் நீரியக் கரைசலில் இது நீராற் சிதைவுறுகிறது. டெட்ரா–குளோரைடு அம்மோனியாவை உறிஞ்சுவதால் $ZrCl_4 . 4NH_3$, $ZrCl_3 . 2NH_3$, $ZrCl_4 . 8NH_3$ முதலியன உண்டாகின்றன, $ZrCl_4$ பாஸ்ஃபரஸ் பெண்டாகுளோரைடுடன் சேர்ந்து $2ZrCl_4 . 5PCl_5$ என்னும் சேர்மத்தைத் தருகிறது.

ஸிர்க்கோனியம் டெட்ரா குளோரைடை *250-300°*-ல் மெக்னீஷியம், அலுமினியம் போன்றவற்றால் ஒடுக்கும்போது பழுப்பு நிறமுள்ள டிரை குளோரைடு, $ZrCl_3$, உண்டாகிறது. *330°C*-க்கு மேல் அது டை–குளோரைடாகச் சிதைவுறுகிறது.



$$2ZrCl_3 \longrightarrow ZrCl_2 + ZrCl_4$$

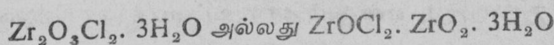
ஸிர்க்கோனைல் குளோரைடு $ZrOCl_2$: ஸிர்க்கோனியம் டெட்ரா-குளோரைடின் நீரின் கரைசலை அல்லது ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் ஸிர்க்கோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடின் கரைசலை ஆவியாக்கி அடர்வித்தால் நிறமற்ற, ஊசி போன்ற படிகங்கள் கிடைக்கின்றன.

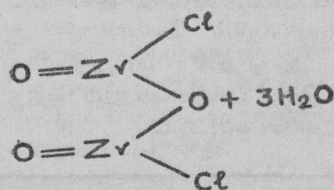


$$ZrCl_4 + H_2O \longrightarrow ZrOCl_2 + 2HCl$$

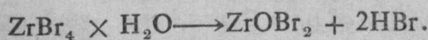
ஸிர்க்கோனைல் குளோரைடு $ZrOCl_2 \, 8H_2O$ படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இதனை *100-110°C*-க்குச் சூடேற்றும்போது நீரில் அதன் கரைதிறன் குறைகிறது. காற்றில் உலர்ந்த சேர்மத்திற்கு

$Zr_2O_3Cl_2 \cdot 3H_2O$ என்ற வாய்பாடு தரப்பட்டது. இதனைக் கீழ்க்கண்டவாறு குறிப்பிடலாம்.





புரோமைடுகள்: ஸிர்க்கோனியம் உயர் வெப்ப நிலையில் புரோமினுடன் வினை புரிந்து ஸிர்க்கோனியம் டெட்ரா—புரோமைடு, $ZrBr_4$ உண்டாகிறது. இதனை செஞ்சூட்டு நிலையில் உள்ள ஸிர்க்கோனியம் கார்பைடு மீது கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடு கலந்த புரோமின் ஆவியைச் செலுத்தியும் தயாரிக்கலாம். இது நுண் படிகங்கள் கொண்ட வெண்ணிறத்தூள்; நீர்க்கும் தன்மையுடையது. நீருடன் வினை புரியும்போது ஸிர்க்கோனைல் புரோமைடு உண்டாகிறது.



உலர் அம்மோனியாவுடன் $ZrBr_4 \cdot 10NH_3$ என்னும் வெண்மையான நீர்க்கும் பொருளைத் தருகிறது. இது, ஈத்தைல மீன், அனலீன், பிரிடீன் போன்ற காரங்களுடன் சேர்ந்து கூட்டுச் சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது.

டெட்ரா-புரோமைடும் ஹைட்ரஜனும் சேர்ந்த கலவையை 450°-ல் அலுமினிய கம்பி மீது செலுத்தும்போது $ZrBr_3$, $ZrBr_2$ ஆகிய புரோமைடுகள் உண்டாகின்றன.

அயோடைடுகள்: ஸிர்க்கோனியத்தைச் சூடேற்றி, அதன் மீது உலர்த்தப்பட்ட. ஹைட்ரஜன் அயோடைடைச் செலுத்தினால், 340°-ல் வினை துவங்கி ஸிர்க்கோனியம் டெட்ரா அயோடைடு, ZrI_4, உண்டாகிறது. சூடேற்றப்பட்ட (490-ல்) ஸிர்க்கோனியம் கார்பைடு மீது ஹைட்ரஜன் அயோடைடைச் செலுத்தியும் இச் சேர்மத்தை பெறலாம். இது பழுப்பு நிறப் பொருளாகப் பதங்கமடைகிறது. இது-அம்மோனியாவுடன் $ZrI_4 \, 8NH_3$ என்னும் கூட்டுச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.

ஸிர்க்கோனைல் சல்ஃபேட்டும் பேரியம் அயோடைடும் வினை புரிந்து இரட்டைச்சிதைவு மூலம் ஸிர்க்கோனைல் ஹைட்ராக்-ஸி அயோடைடு, ZrO(OH)I, என்னும் கார உப்பைத் தருகின்றன,

ஸிர்க்கோனியம் டெட்ரா-புரோமைடு டெட்ரா அயோடைடு அவற்றிலிருந்து பெறப்படும் சேர்மங்கள் ஆகியவை டெட்ரா குளோரைடையும் அவற்றின் பெறுதிகளையும் பலவினைகளில் ஒத்துள்ளன; பௌதிகப் பண்புகளிலும் ஒத்துள்ளன என்பதை கீழ்க்காணும் அட்டவணை காட்டும்.

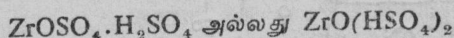
பண்புகள்	$ZrCl_4$	$ZrBr_4$	ZrI_4
உருகுநிலை °C	437°C	450°C	499
பதங்கமாகும் °C	331°	357°	431°
பதங்கமாதல் வெப்பம் K.Cal/mol	26·0	26·5	29·5

சல்ஃபைடுகள்: ஸிர்க்கோனிய உலோகத்தை சல்ஃபருடன் கலந்து வெற்றிடமாக்கப்பட்ட பாத்திரமொன்றில் சூடேற்றினால் ஸிர்க்கோனியம் சல்ஃபைடு, ZrS_2, உண்டாகிறது. ஸிர்க்கோனியம் டெட்ராகுளோரைடை ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு சூழலில் பதங்கமாக்கும் போதும் இச்சேர்மம், ZrS_2, கிடைக்கிறது. இது பழுப்பு நிறத் தூளாகும்; ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரையும்.

400°-க்கு உலர்த்தப்பட்ட ஸிர்க்கோனியம் சல்ஃபேட்டை ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு முன்னிலையில் செஞ்சூட்டு நிலைக்கு வெப்பப்படுத்தி, பின்னர் அதே வாயுவில் குளிர வைத்தால் மஞ்சள் நிறத்தூள் கிடைக்கிறது. இச்சேர்மம் ஸிர்க்கோனைல் சல்ஃபைடு ZrOS, ஆகும்; இது காற்றில் தானாகவே தீப்பற்றிக் கொள்ளும்.

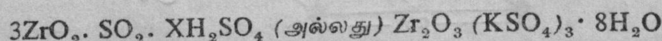
சல்ஃபேட்டுகள்: ஸிர்க்கோனியா அல்லது ஸிர்க்கோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடை மிகுதியான அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தில் கரைத்து ஸிர்க்கோனியம் சல்ஃபேட்டைத் $Zr(SO_4)_2$ தயாரிக்கலாம். இது நான்கு அல்லது ஐந்து நீர் மூலக்கூறுகளைக் கொண்ட அறுகோணப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இதனை 200-300-க்குச் சூடேற்றும்போது கார சல்ஃபேட்டை $2ZrO.SO_3$ கொடுக்கிறது.

ஸிர்க்கோனியம் சல்ஃபேட்டிற்கு, அதன் சில பண்புகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு Ruer (ரூர்) என்பவர் கீழ்க்கண்ட உள்ளமைப்பினை அளித்தார்.



$$ZrOSO_4.H_2SO_4 \text{ அல்லது } ZrO(HSO_4)_2$$

பொட்டாசியம் சல்ஃபேட் படிகங்களை ஸிர்க்கோனிய உப்புக்களின் நடுநிலைக் கரைசலுடன் சேர்க்கும்பொழுது கரைசலிலுள்ள ஸிர்க்கோனியம் முழுவதும் படிப்படியாக இரட்டை சல்பேட்டாக வீழ்படிகிறது. இதன் அமைப்பாவது:

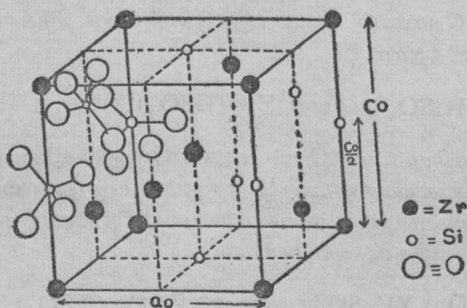


$$3ZrO_2.\ SO_2.\ XH_2SO_4 \text{ (அல்லது) } Zr_2O_3\ (KSO_4)_3 \cdot 8H_2O$$

நைட்ரேட்டுகள்: ஸிர்க்கோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடை அல்லது நீருடைய ஸிர்க்கோனியம் டை யாக்ஸைடை நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, கரைசலை ஆவியாக்கினால் வெண்ணிறத்தூள் கிடைக்கிறது. இது ஸிர்க்கோனைல் நைட்ரேட், $ZrO\ (NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ஆகும். ஆனால் நீர் இறுக இணைக்கப்பட்டிருப்பதால் இதனை ஆக்ஸோ-நைட்ரேட்டோ ஸிர்க்கோனிக் அமிலம் (Oxo nitrato Zirconic acid) எனக் கருத இடமுண்டு. இதனை தனி ஆல்கஹாலில் கரைத்து, ஈதரைச் சேர்த்தால் டை-ஸிர்க்கோனைல் நைட்ரேட் (di Zirconylnitrate), $Zr_2O_3\ (NO_3)_2 \cdot 5H_2O$, வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. (சாதாரண வெப்ப நிலையில்) புதிதாக வீழ்படிவாக்கப்பட்ட நீருடைய ஸிர்க்கோனியம் டை யாக்ஸைடை நைட்ரிக் அமிலத்தில் சாதாரண வெப்ப நிலையில் கரைத்து பெறப்பட்ட கரைசலை 15°C-ல் வெற்றிடத்தில் P_2O_5 மீது ஆவியாக்கினால் நடுநிலை நைட்ரேட் $Zr\ (NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ நீண்ட பிரிசங்களாகக் கிடைக்கிறது.

பாஸ்ஃபேட்டுகள்: ஸிர்க்கோனியாவைப் பாஸ்ஃபாரிக் அமிலத்துடன் சூடேற்றி. கரைசலைக் குளிர்வித்தால் எண்கோணப் படிகங்கள் கிடைக்கின்றன. இவை ஸிர்க்கோனைல் பைரோ-பாஸ்ஃபேட், $(ZrO)_2\ P_2O_7$, ஆகும். ஸிர்க்கோனியாவைச் சோடியம் அம்மோனியம் பாஸ்ஃபேட்டுடன் உருக்கினால் மெட்டா-பாஸ்ஃபேட், $ZrO_2.\ P_2O_5$ அல்லது $ZrO.\ (PO_3)_2$ உண்டாகிறது.

ஸிர்க்கோனியம் சிலிக்கேட் $Zr(SiO_4)$: இயற்கையில் இது ஸிர்க்கான் (Zircon) என்னும் கனிமமாகக் கிடைக்கிறது. இது தழற்பாறைகளில் மிக நுண்ணிய படிகங்களாகக் காணப்படுகிறது. பெரிய படிகங்களும் கிடைத்துள்ளன. இவை நாற்கோண அமைப்பை (tetragonal system)ச் சேர்ந்தவையாகும்.



படம் 46. ஸிர்க்கான் உள்ளமைப்பு

ஒவ்வொரு சிலிக்கான் அணுவும் நான்முக வடிவில் அமைந்துள்ள நான்கு ஆக்ஸிஜன் அணுக்களால் சூழப்பட்டுள்ளன. Si←→O தூரம் 1·62Å ஆகும். Zr←→O இடையே உள்ள மிகக் குறைந்த தூரம் 2·05Å ஆகும்.

862°C-ல் ஸிர்க்கோனியம் சிலிக்கேட் கனசதுர வகை வடிவமாக (cubic- modification) மாறுகிறது.

ஸிர்க்கோனியம் நைட்ரைடு ZrN: டைட்டேனியத்தைப்போல ஸிர்க்கோனியமும் உயர்வெப்ப நிலைகளில் நைட்ரஜனுடன் நேரடியாகக் கூடுகிறது, எனவே ஒடுக்குதல் முறைகளின்போது நைட்ரஜனுடன் தொடர்பு கொள்ள வழி இருக்குமானுல் கிடைக்கும் உலோகத்துடன் நைட்ரைடும் அடங்கியுள்ளது. ஸிர்க்கோனியம் அயோடைடை வெப்பச் சிதைவிற்கு ஆளாக்கி ஸிர்க்கோனியத்தைத் தயாரிக்கும் முறையை(Van Arkel & de Boer முறை) நைட்ரஜன் முன்னிலையில் செயல்படுத்திஞல் நைட்ரைடு ZrN உண்டாகிறது. இது மிகக் கெட்டியான பளபளப்பான படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. (உருகுநிலை 2980°C) இச்சேர்மம் மிகுந்த நிலைத்தன்மை உடையது; உயர்ந்த கடத்து திறன் கொண்டது.

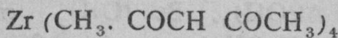
ஸிர்க்கோனியம் கார்பைடு ZrC: ஸிர்க்கோனிய சேர்மங்களை கார்பனைக் கொண்டு ஒடுக்கும்பொழுது உலோகத்திற்கு பதிலாக கார்பைடு உண்டாகிறது. இது கறுப்பு நிறமுடைய, உலோகத்தைப் போன்ற பளபளப்பு உடைய கெட்டியான படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இது மின்சாரத்தை நன்கு கடத்தும்; இம்முறையில் இதனை உருக்கலாம் (உருகு நிலை 3530°C). உருகிய நிலையில் உள்ள இச் சேர்மத்தில் கார்பன் கரைகிறது; இதனைக்

குளிர்வித்தால் கிராஃபைட் வடிவத்தில் கார்பன் மீண்டும் பிரிந்து விடும்.

இக் கார்பைடு ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தால் பாதிக்கப் படுவதில்லை; ஆனல் நைட்ரிக் அமிலம், சல்ஃபியூரிக் அமிலம், ராஜத்திராவகம் ஆகியவற்றுடன் வினை புரிகிறது. உருக்கப் பட்ட பொட்டாஷ் காரத்திலும் இது கரையும். இது குளோரின், புரோமின் ஆகியவற்றுடன் எளிதில் வினை புரியும். எனவே ஸிர்க்கோனியத்தின் ஹாலஜன் சேர்மங்களைத் தயாரிப்பதில் ஏற்ற துவக்கப் பொருளாகும்.

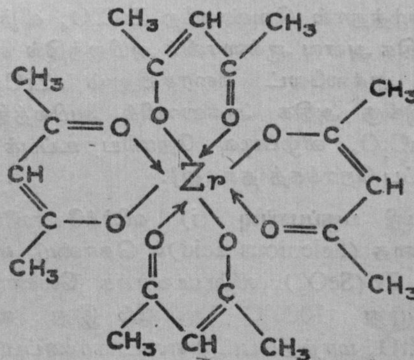
8-34. அணைவுச் சேர்மங்கள்

ஸிர்க்கோனியம் ஹாலைடுகள் (ஃபுளூரைடைத் தவிர) ஆக்ஸிஜனைக் கொண்ட கீட்டோன்கள், எஸ்ட்டர்கள், ஈதர்கள் போன்ற சேர்மங்களுடன் எளிதில் இணைந்து ஆக்ஸிஜன் அணைவுச் சேர்மங்களைத் தருகின்றன. ஆனல் இச் சேர்மங்கள் குறைந்த வெப்ப நிலைகளில் மட்டுமே நிலையாக உள்ளன. அதற்கு மேல் உள் வினை நிகழ்ந்து ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுகளை வெளியேற்று கின்றன. நீருள்ள ஸிர்க்கோனியம் உப்பு, அசெட்டைல் அசெட் டோனுடன் அம்மோனியாவை வினைப்படுத்தி ஸிர்க்கோனியம் அசெட்டைல் அசெட்டோனேட் தயாரிக்கப்பட்டது. இது படிகங்களாகும்போது 10 நீர் மூலக்கூறுகளைக் கொண்டுள்ளது ஆல்கஹாலில் இருந்து மேலும் படிகமாக்கும்போது நீரற்ற பொருளைத் தருகிறது.



$$Zr\,(CH_3.\ COCH\ COCH_3)_4$$

இந்த கொடுக்கிணைப்புச் சேர்மத்தில் ஸிர்க்கோனியம் உச்ச சகபிணைப்பான 8 பெற்றுள்ளது.



ஹாலைடு அணைவுச் சேர்மங்கள்: போதுமான அளவு நிலைத் தன்மையுடைய ஃபுளுரைடு அணைவுச் சேர்மங்கள் உள்ளன. அவற்றில் ஒரு Zr-க்கு 5 முதல் ◦ அணுக்கள் ஃபுளுரின் அடங்கியுள்ளன. பெண்டா-ஃபுளுரோ உப்புக்கள் 1 மூலக்கூறு நீரைக் கொண்டுள்ளன: $M [ZrF_5 (OH)_2]$.

ஹெக்ஸா—ஃபுளுரோ உப்புக்கள், $M_2[ZrF_6]$, நீரற்றவை. [M என்பது Li, Na, K, Cs அல்லது NH_4 ஆகும்].

ஹெப்டா ஃபுளுரைடுகள் $M_3 [ZrF_7]$ ஹாப்னியத்திலிருந்து ஸிர்க்கோனியத்தைப் பிரித்தெடுப்பதில் இன்றியமையாதவை. ஆக்டா—ஃபுளுரைடுகள் $M_4 [ZrF_8]$ ஈரிணைத்திறன் கொண்ட Ni, Cu^{11}, Zn போன்றவற்ருல் உண்டாக்கப்படுகின்றன.

8-35 பகுப்பாய்வு

தனிமத்தைக் கண்டறியும் பண்பறி பகுப்பாய்வு: (i) ஸிர்க்கோனியம் உப்பு அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசல்களுடன் வெண்ணிற வீழ்படிவைக் கொடுக்கும். இவ் வீழ்படிவை நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, சிறிதளவு பாஸ்ஃபாரிக் அமிலத்தைச் சேர்ந்த பின்னர் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு, சல்ஃபியூரிக் அமிலக் கரைசல்களை சேர்ப்பின் வெண்மையான வீழ்படிவு கிடைக்கும்.

(ii) ஸிர்க்கோனிய உப்புக் கரைசலுடன் சோடியம் ஹைடிராக்ஸைடை சேர்த்தால் வெண்ணிற கூழ் போன்ற $(ZrO_2 \cdot XH_2O)$ வீழ்படிவு கிடைக்கும். அது அதிக அளவு NaOH-ல் கரையாது. [இங்கு $Al(OH)_3$, Be $(OH)_2$ என்ற வெண்ணிற வீழ்படிவுகள் அதிக NaOH-ல் கரைந்து நிறமற்ற கரைசலைத் தரும் என்பது ஒப்பு நோக்கத்தக்கது].

(iii) ஸிர்க்கோனிய உப்புக் கரைசலுடன் ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தினை சேர்த்தால் வெண்ணிற ZrC_2O_4 வீழ்படிவு கிடைக்கிறது. அது அதிக அளவு ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தில் கரைந்துவிடும். அம்மோனியம் ஆக்ஸலேட் கரைசலிலும் ZrC_2H_4 வீழ்படிவு கரைகிறது. [இங்கு அதிக ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தில் கரையாத வெண்ணிற ThC_2O_4 வீழ்படிவு தோரிய உப்புக் கரைசலுடன் தோன்றுவது ஒப்பு நோக்கத் தக்கது].

(2) எடையறி பகுப்பாய்வு (i) ஸிர்க்கோனியத்தை செலீனியஸ் அமிலத்தை (Selenious acid)க் கொண்டு ஸிர்க்கோனியம் செலீனைட்டாக $Zr (SeO_3)_2$ வீழ்படிவாக்க வேண்டும். இதனைச் சூடேற்றும்பொழுது 1000°C அளவில் இது ஸிர்க்கோனியம் ஆக்ஸைடாக, ZrO_2 மாற்றப்பட்டு எடை காணப்படுகிறது.

(ii) மெண்டலிக் அமிலம் (Mandelic acid) (C_6H_5. CH(OH). COOH). ஸிர்க்கோனிய உப்புக் கரைசலை ஸிர்க்கோனியம் மெண்டலேட்டாக, Zr $(C_8H_7O_3)_4$ வீழ்படிவாக்குகிறது. இதனை சுட்டெரித்து டை யாக்ஸைடாக மாற்றலாம். ஸிர்க்கோனியம் ஆக்ஸைடின் எடையைக் கண்டு, அதிலிருந்து கரைசலில் உள்ள ஸிர்க்கோனியத்தின் எடையைக் காணலாம்.

8-c. ஹாஃப்னியம்

(Hafnium)

அணு எண்	**72**		178.49	← அணு எடை எண்
அடர்த்தி கி./மி.லி.	1·33		**4**	← ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை
உருகு நிலை, °C	2222	**Hf**	1·3	← எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
கொதிநிலை, °C	5400	ஹாஃப்னியம்	5.5	← அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	[Xe] $4f^{14}$ $5d^{2}.6s^{2}$		h.c.p.	← படிகக் கூட்டமைப்பு

8-36. வரலாறு

ஹாஃப்னியத்தின் அணு எண் 72. X-கதிர் நிற நிரல் ஆய்வுகளிலிருந்து இந்த அணு எண்ணைக் கொண்ட தனிமம் கண்டுபிடிக்கப்படவில்லை எனத் தெரிந்தது. இத்தனிமம் முந்தையத் தனிமங்களைப் போல அருமண் உலோக வரிசையைச் சேர்ந்ததல்ல எனவும், ஸிர்க்கோனியத்தின் ஒத்திசைவான படியாக (homologue) இருக்க வேண்டும் எனவும் கண்டறியப்பட்டது; இயற்கையால் ஸிர்க்கோனியத்தைப் பின்தொடர்வதாக இருக்கும் என எதிர்பார்க்கப்பட்டது. வான் ஹெவெஸி (Von Hevesy), கோஸ்டர் (Coster) ஆகிய இருவரும் ஸிர்க்கோனியத் தாதுக்களிலிருந்து 72-வது தனிமத்தைத் தேடிக் கண்டுபிடிக்கும் முயற்சியில் ஈடுபட்டு, 1923-ம்

ஆண்டில் இப்புதிய தனிமத்தைக் கண்டுபிடித்தனர். அவர்கள் ஆராய்ச்சி நடத்திய கோபன் ஹேகன் என்ற நகரத்தின் பெயரால் (இலத்தின் பெயர் Hafnae) இத் தனிமத்திற்கு ஹாஃப்னியம் எனப் பெயரிட்டனர். அவர்கள் ஆராய்ந்த ஒவ்வொரு ஸிர்க்கோனியத் தாதுவிலும் இப்புதியத் தனிமத்தை அதற்குரிய X–கதிர் நிற நிரலைக் கொண்டு கண்டறிந்தார்கள், ஸிர்க்கோன்களில் 1% ஹாஃப்னியம் ஆக்ஸைடு உள்ளது. ஸிர்க்கோனியத்துடன் இதற்குள்ள வியத்தகு ஒப்புடைமை (analogy) காரணமாக ஸிர்க்கோனியத் தாதுக்களில் மறைந்து கிடந்த இதனைக் கண்டுபிடிக்க முடியாமல் இருந்து வந்தது.

8-37. தோற்றம் (கனிப்பொருளியல்)

நார்வே, ரஷ்யா, ஃபிரான்ஸ், சிலோன், பிரேஸில் ஆகிய நாடுகளில் கிடைத்த பல்வேறு ஸிர்க்கோனிய தாதுக்களில் ஹாஃப்னியம் 30% வரை உள்ளதென தெரிய வந்தது. தோரியம் கனிமங்களில் பெரும்பாலும் ஹாஃப்னியம் காணப்படுவதில்லை. ஹாஃப்னியத்தை அதிக அளவில் கொண்டுள்ள கனிமம் ஆல்வைட் (alvite), (Zr, Hf, Jh) O_2, SiO_2. (ஸிர்க்கோனியம், தோரியம், ஹாஃப்னியம், ஆர்த்மோ சிலிக்கேட்) என்பது குறிப்பிடத் தக்கது. சில அமெரிக்கச் சுரங்கங்களில் கிடைத்த கிரையோலைட் தாதுவில் 5·5% ஹாஃப்னியம் இருப்பதாக கூறப்பட்டுள்ளது, சிர்டோலைட் (zrtolite), நாகெய்ட் (nageite), மாலாகோன் (Malacone) ஆகிய மற்றத் தனிமங்களாகும், பூமியின் மேலோட்டில் 0,002% வரை இத்தனிமம் உள்ளது.

8-38. பிரித்தெடுத்தல்

(1). ஆல்வைட் கனிமத்திலிருந்து (வான் ஹெவெஸி முறை) ஆல்வைட் கனிமத்தை அம்மோனியம் ஹைட்ரோ ஃபுளூரைடுடன் உருக்கி, கொதிக்கும் நீரில் பலமுறை கரைத்துப் பிரிக்க வேண்டும். அம்மோனியம் ஃபுளூவோ சிலிக்கேட், ஸிர்க்கோனியம் ஹாஃப்னியம், டைட்டேனியம், நியோபியம், டான்டலம் வெனேடியம், ஜெர்மானியம், அயர்ன், மாங்கனீஸ் ஆகியவை நீரில் கரைந்துவிடும். தோரியம், அருமண் உலோகங்கள் முதலியனவும், தாக்கப்படாத கனிமம், கரையாத ஸிர்க் கோனியம், ஹாஃப்னியம் ஃபுளூரைடு சேர்மங்களும் நீரில் கரையாமல் தங்குகின்றன. ஸிர்க்கோனியத்தையும், ஹாஃப்னியத்தையும் பிரிக்க அவைகளின் கரைதிறன்கள் வேறுபாடு, ஒத்த சேர்மங்களின் ஆவியழுத்த வேறுபாடு, காரத்தன்மைகளின் வேறுபாடு ஆகியவற்றை அடிப்படையாகக் கொண்ட முறைகளைக்

கையாளலாம். பொட்டாசியம் அல்லது அம்மோனியம் இரட்டை ஃபுளூரைடுகளைப் படிகமாக்குதல் சிறந்ததென ஹெவெஸி பயன் படுத்தினர்.

ஆல்வைட் கனிமம் பொட்டாசியம் ஹைட்ரோ-ஃபுளூரைடுடன் உருக்கப்படுகிறது. கிடைக்கும் ஹெகஸா-ஃபுளூவோ ஜெர்மனேட், K_2 HfF_6, கொதிக்கும் நீரில் கரைத்துப் பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது. இச் சேர்மம் நீரில் 25% கரைகிறது; கரைசலைக் குளிர் வித்தால் உப்பின் பெரும் பகுதி படிகமாகிறது. இதனை முதலில்-சல்ஃபேட்டாக மாற்றி, பின்னர் ஆக்ஸி குளோரைடாக மாற்ற வேண்டும். இதனை சல்ஃபர்டை யாக்ஸைடுடன் வினைப்படுத்தினல் கொதிக்கும் கரைசலிலிருந்து ஹாஃப்னியமும் ஸிர்க்கோனியமும் வீழ்படிவாகின்றன. அயர்ன் கரைசலில் தங்கிவிடுகிறது.

டை யாக்ஸைடுகளை அம்மோனியம் ஃபுளூரைடுடனும் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடனும் இலேசாகச் சூடேற்றுவது இரட்டைப் புளூரைடுகளைத் தயாரிக்கும் சிறந்த முறையாகும். ஸிர்க்கோனியம் இரட்டை ஃபுளூரைடின் கரைதிறன் (20°-ல் 2, 6%) ஹாஃப்னியம் இரட்டை ஃபுளூரைடின் கரைதிறனை (20°-ல் 3%) விடக் குறைவாகும். எனவே மூலக் கரைசலில் ஹாஃப்னியம் இரட்டை ஃபுளூரைடு அதிகமாகத் திரள்கிறது. இதைவிடச் சிறந்தமுறை அதிகமாகக் கரையும் (20°-ல் 26%) தன்மையுடைய அம்மோனியம் இரட்டைப் ஃபுளூரைடைப் NH_4 ZrF_6, படிகமாக்குதலாகும்; இது ஊசி வடிவானப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது, அம்மோனியம் சேர்மங்களை வாலை வடித்தல் போன்ற முறைகளைக் கொண்டு பிரித்தகற்றுவதன் மூலம் ஹாஃப்னியத்தின் அளவை 5%லிருந்து 38% ஆக உயர்த்தலாம்; தொடர்ந்து பொட்டாசியம் சேர்மங்களைப் பிரித்தகற்றினல் 99. 9% தூய ஹாஃப்னியம் கிடைக்கிறது.

(2) மாலகோன் கனிமத்திலிருந்து: கனிமத்தைப் பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டுடன் சேர்த்து உருக்க வேண்டும். கிடைக்கும் பொருளை நீரில் கரைத்தெடுத்துக் கரையும் சல்ஃபேட்டுக்களைப் பிரிக்கலாம். சிலிக்கா எஞ்சி நிற்கும்; வடிநீரை அடர்வித்து, அதனுடன் பொட்டாசியம் சல்ஃபேட்டின் அடர் கரைசலைச் சேர்க்க வேண்டும். ஸிர்க்கோனியமும் ஹாஃப்னியமும் நீரில் கரையாத இரட்டைச் சல்ஃபேட்டுக்களாக வீழ்படிகின்றன. ஹாஃப்னியமும், ஸிர்க்கோனியத்தையும் கீழ்க்காணும் வேறுபாடுகளை அடிப்படையாகக் கொண்டு பிரிக்கலாம். (i) இவ்விரண்டின் இரட்டைச் சல்ஃபேட்டுகளின் கரைதிறன்கள் வேறு

பட்டவை. (ii) சோடிய கார்பனேட்டுடன் இரண்டும் இரட்டைக் கார்பனேட்டுகளைத் தருகின்றன; இவற்றில் ஸிர்க்கோனிய உப்பை முதலில் பிரித்தெடுக்க வேண்டும் (iii) காரங்கள், எளிய உப்புக் கலவைகளிலிருந்து ஹாஃப்னியத்தைவிட முன்னதாக ஸிர்க்கோனியத்தை வீழ்படியச் செய்கின்றன. இம்முறைகளைக் குறிப்பாக இரண்டாவது குறிப்பிட்டுள்ளதை மீண்டும் மீண்டும் கையாண்டு முடிவில் முழுச் செறிவூட்டிய ஹாஃப்னியத்தைப் பெறலாம். இது ஸிர்க்கோனியத்திலிருந்து விடுபட்டுள்ளது என்பதனை அதன் நிறநிரலிலிருந்து அறியலாம்.

(3) ஹாஃப்னியத்தையும் ஸிர்க்கோனியத்தையும் இரட்டை ஆக்ஸலேட்டுகளாக மாற்றியும் பிரிக்கலாம். கலவை உப்புக்களுடன் அம்மோனியா சேர்த்து வீழ்படிவாக்கி, பின்னர் அது ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தில் கரைக்கப்படுகிறது. இவ்வாறாக அம்மோனியம், ஸிர்க்கோனியம், ஆக்ஸலேட், அம்மோனியம் ஹாஃப்னியம் ஆக்ஸலேட் ஆகியவற்றின் கலவை கிடைக்கிறது. இக்கலவையைப் படிகமாக்கும்போது மூலக் கரைசலில் ஹாஃப்னியம் அதிக அளவில் சேருகிறது (திரள்கிறது).

(4) ஆக்ஸி குளோரைடுகள் வடிவிலும் இவற்றைப் பிரிக்கலாம். ஹாஃப்னியம் ஆக்ஸி குளோரைடு, $HfOCl_2$ ஸிர்க்கோனியம் ஆக்ஸிகுளோரைடை விடக் குறைவாகக் கரையும்.

(5) ஹாஃப்னியம் ஸிர்க்கோனியத்தை விட அதிகமான காரத்தன்மை உடையது. (i) ஸிர்க்கோனியம் உப்புக் கரைசலுடன் அம்மோனியாவைச் சேர்க்கும்போது முதலில் கிடைக்கும் வீழ்படிவில், பின்னர் தோன்றும் வீழ்படிவுகளைவிடக் குறைந்த ஹாஃப்னியம் உள்ளது (ii) ஹாஃப்னியம், ஸிர்க்கோனியம் ஆகியவற்றின் கரைசலைச் சோடியம் தயோ சல்ஃபேட்டுடன் கொதிக்க வைக்கும்போது ஸிர்க்கோனியம் மிகுதியாக நீராற் சிதைவுறுவதால் முதல் வீழ்படிவில் பின்னர் கிடைக்கும் வீழ்படிவுகளைவிட அதிகமான அளவு உள்ளது (iii) அம்மோனியம் ஃபுளூவோ ஸிர்க்கோனேட், ஃபுளூவோ ஹாஃப்னியேட் (ஆகியவற்றைப் பொட்டாசியம் உப்புக்களுக்குப் பதிலாக) பின்னபடிகமாக்கும்போது அம்மோனியம் ஃபுளூவோ ஹாஃப்னியேட் மூலக் கரைசலில் தங்கும்; அம்மோனியம் ஃபுளூவோ சிலிக்கேட், அம்மோனியம் ஃபுளூவோ ஸிர்க்கோனேட் ஆகியவை படிகங்களுடன் சேருகின்றன.

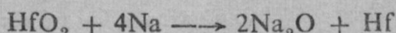
(6) பாஸ்பரஸ் பெண்டா குளோரைடு, ஆக்ஸி குளோரைடு ஆகியவற்றுடன் ஹாஃப்னியம் டெட்ரா குளோரைடு உண்டாக்கும் சேர்மங்கள் [(எ-டு) $2HfCl_4 . PCl_5$; $2HfCl_4 . PCl_3$; $2HfCl_4 .$

$POCl_3$] ஆகியவற்றையொத்த ஸிர்க்கோனியம் சேர்மங்களை விட எளிதில் ஆவியாகும். எனவே முதலில் கிடைக்கும் பின்னங்களில் (பகுதிகளில்) ஹாஃப்னியம் செறிவுடையதாகக் கிடைக்கும் (de Boer & Van Arkel).

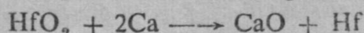
(7) ஹாஃப்னியம் சிட்ரேட் தூய நீரில் எளிதில் கரையும்; எனவே மிகச் சிறிதளவே கரையும். ஸிர்க்கோனியம் சிட்ரேட்லிருந்து இதனைச் சுலபமாக பிரித்து விடலாம்.

அயனிப் பரிமாற்று முறைகள்: ஸிர்க்கோனியத்தையும் ஹாஃப்னியத்தையும் அயனிப் பரிமாற்று முறைகள் என்னும் புதிய முறைகளைக் கையாண்டும் பிரித்தெடுக்கலாம் (i) உலோகங்களின் நான்கு நேர்மின்னேற்ற அயனிகளை, எதிர் அயனி பரிமாற்றுப் பிசினான Dowex-50 என்பதனைப் பயன்படுத்தி இவ்வுலோகங்களைப் பிரித்தெடுக்கலாம். (ii) நேர் அயனிப் பரிமாற்றுப் பிசின் Amberlite IRA-400 என்பதனைப் பயன்படுத்தி ஸிர்க்கோனியத்திலிருந்து படிப்படியாக ஹாஃப்னியத்தைப் பிரித்தெடுக்கலாம். ஸிர்க்கோனிய, ஹாஃப்னிய, ஃபுளூவோ-அணைவுச் சேர்மங்களை சல்ஃபியூரிக் அமிலம் கொண்டு கழுவிப் பிரித்தால் ஹாஃப்னியம் பிரிந்து, முதல் பின்னங்களில் வெளிவருகிறது. (iii) ஸிர்க்கோனியம், ஹாஃப்னியம் ஆகியவற்றை பெர்குளோரிக் அமிலத்தில் Amberlite IR-120 என்பதனைப் பயன்படுத்தி வெற்றிகரமாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ளன.

உலோகத்தைப் பிரித்தெடுத்தல்: (அ) ஆக்ஸைடை ஒடுக்குதல்: ஹாஃப்னியம் ஆக்ஸைடுடன் சோடியம் கால்சியம், அல்லது மெக்னீஷியத்தைச் சேர்த்து நன்கு சூடேற்றி உலோகமாக ஒடுக்கலாம்.

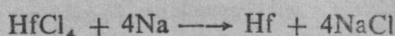


$$HfO_2 + 4Na \longrightarrow 2Na_2O + Hf$$



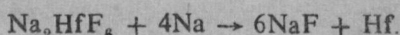
$$HfO_2 + 2Ca \longrightarrow CaO + Hf$$

(ஆ) டெட்ரா குளோரைடை ஒடுக்குதல்: ஹாஃப்னியம் டெட்ரா குளோரைடைச் சோடியம் அல்லது பொட்டாசியத்துடன் சேர்த்து ஒடுக்குதல் மூலம் ஹாஃப்னிய உலோகத்தைத் தயாரிக்கலாம்.



$$HfCl_4 + 4Na \longrightarrow Hf + 4NaCl$$

(இ) உயர்வெப்ப நிலைகளில் ஹைட்ரோ-ஃபுளூவோ ஹாஃப்னியேட்டைச் சோடியத்தைக் கொண்டு ஒடுக்கலாம்.



$$Na_2HfF_6 + 4Na \rightarrow 6NaF + Hf.$$

(ஈ) டங்ஸ்டன் கம்பியிழைப் பொருத்தப்பட்டுள்ள கெட்டிக் கண்ணுடிப் பல்பினுள் அயோடின் ஆவியுடன் (பண்படா ஹாஃப்னியமும்) 60°-க்கு சூடேற்றப்படும்போது டெட்ரா அயோடைடு உண்டாகிறது. கம்பியிழை 2000° வெப்பநிலைக்கு. உயர்த்தப்படும் போது ஹாஃப்னியத் தனிமம் அதன்மீது படிகிறது (de boer முறை).

8-39. பண்புகள்

தூய ஹாஃப்னியம் பளபளப்பானது, மிருதுவானது, காப்பரைப்போல நெகிழ்வுடையது (pliable). ஹாஃப்னியமும், ஸிர்க்கோனியமும் ஒத்த இயல்புகள் உடையவை. இரண்டும் அறுகோணப் படிகங்களாகக் கிடைக்கின்றன, ஹாஃப்னியமும் ஸிர்க்கோனியத்தைவிட அதிகமான அடர்த்தியும், கம்பியாக நீட்டப்படும் தன்மையும் பெற்றுள்ளது. உயர்ந்த உருகுநிலையும் எலெக்ட்ரான் உமிழும் இயல்பும் கொண்டுள்ளது. உலோக நிலையிலும், சேர்மங்களிலும் ஹாஃப்னியமும், ஸிர்க்கோனியமும் ஒத்திருக்கும் அளவிற்கு வேறெந்த ஜோடித் தனிமங்களும் ஒத்திருப்பதில்லை. இவ்விரண்டின் அணு ஆரங்களும், அயனி ஆரங்களும் மிகவும் ஒத்தவைகளாக உள்ளன.

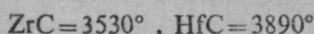
ஹாஃப்னியம் அயனிகள், ஸிர்க்கோனியமும் அயனிகளைவிட ஓரளவுக் குறைந்த அயன் ஆரம் கொண்டிருந்தும் அவற்றைவிடக் குறைந்த முனைவுகொள் திறமுடையவாய் (Weakly polarising) உள்ளன. இதனை ஹாஃப்னியமும் அணைவுச் சேர்மங்கள், அவற்றையொத்த ஸிர்க்கோனியச் சேர்மங்களைவிடக் குறைந்த நிலைத் தன்மையைப் பெற்றிருப்பதிலிருந்து அறியலாம். ஹாஃப்னியம் அயனியின் குறைந்த முனைவு கொள்திறத்தினுல் இத்தனிமம் உண்டாக்கும் அணைவுச் சேர்மங்கள் ஸிர்க்கோனிய அணைவுச் சேர்மங்களைவிட அதிகமான மூலக்கூறு பருமனைக் கொண்டுள்ளன. ஆனுல் தற்கால முடிவுகளின்படி ஹாஃப்னியத்தின் எளிய சேர்மங்களுடைய மூலக்கூறு பருமன் ஸிர்க்கோனியச் சேர்மங்களைவிட குறைவாக உள்ளன.

சேர்மம்	ZrO_2	HfO_2	ZrF_4	HfF_4	ZrC	HfC	ZrP_2O_7	HFP_2O_7
அடர்த்தி	6·27	10·43	4·66	7·13	6·613	14·19	3·195	4·278
மூலக்கூறு கன அளவு	19·6	19·17	35·9	35·1	15·61	13·43	83·00	82·41

ஸிர்க்கோனியம் அதிகமான முனைவு கொள் திறத்தினுல் தனது எளிய சேர்மங்களில் கணக்கிடப் பட்டுள்ளதைவிட குறைவான ஆரம் கொண்டுள்ளதைப் போலவே வினைபுரிகிறது. ஸிர்க்கோனியத்திற்கும் ஹாஃப்னியத்திற்கும் ஆரத்திலுள்ள வேறுபாடானது அவற்றின் முனைவுகொள் திறத்திலுள்ள வேறுபாட்டினுல் ஈடுசெய்யப்படுகிறது. இதனுலேயே இவ்விரண்டும் வியத்தகு ஒத்த இயல்பு கொண்டு விளங்குகின்றன. இவ்வொப்புடைமை நியோபியம், டான்டலம், சேர்மங்களுக்குள்ளதை விட மிக அதிகமாகும். ஆனுல் Nb, Ta ஆகியவற்றின் அணு, அயனி ஆரங்களுக்குள்ள வேறுபாடு Zr, Hf ஆகியவற்றின் ஆரங்களின் வேறுபாட்டை விடக் குறைவு என்று கூறலாம்.

	Zr	Hf,	Nb	Ta
அணு ஆரம், Å	1·45	1·44	1·34	1:34
அயனி ஆரம், Å	0·74	0·75	0·70	0·73

ஸிர்க்கோனியம், ஹாஃப்னியம் சேர்மங்கள் தங்களது கரைதிறன்கள் உருகுநிலைகள், ஆவியாகுந்தன்மை ஆகியவற்றில் மிகவும் ஒத்துள்ளன. ஸிர்க்கோனியம், ஹாஃப்னியம் ஆகியவற்றைப் பிரிக்க பயன்படும் அம்மோனியம் ஹெக்ஸா-ஃபுளூவோ உப்புக்களின் கரைதிறன் வேறுபாடும் கூட மிகக் குறைவானதேயாகும். 20°-ல் $(NH_4)_2\,[ZrF_6]$–ன் கரைதிறன் லிட்டருக்கு 1·425 மோல்களாகும். ஹாஃப்னியம் ஆக்ஸைடின் உருகுநிலை ஸிர்க்கோனியம் ஆக்ஸைடின் உருகுநிலையைவிட சுமார் 100° அதிகமாகும். கார்மைடுகளின் உருகுநிலைகளாவன.



8-40. பயன்கள்

ஹாஃப்னியம் அண்மையிலேயே கண்டு பிடிக்கப்பட்டதாலும் அரிதாகக் கிடைப்பதாலும், தூய நிலையில் தயாரிப்பது கடினமானதாலும், இவ்வுலோகம் தொழில் துறைகளில் பயன்படுவதில்லை. HfO_2, $HfCl_4$ விலை மிக்கவை. இதுவரை ஹாஃப்னியத்திற்கும் அதன் சேர்மங்களுக்கும் பயன் ஏதும் கண்டு பிடிக்கப்படவில்லை. ரேடியோ குழாய்கள், கனல் ஒளிர்வு விளக்குகள், X–கதிர் குழாய்களில் எதிர்மின் முனைகளாகப் பயன்படுவது போன்றவற்றிற்கு இவை பயன்படலாம்.

8-41. ஹாஃப்னியத்தின் சேர்மங்கள்

ஹாஃப்னியம் ஆக்ஸைடு HfO_2 (ஹாஃப்னியா) ஹாஃப்னிய சல்ஃபேட்டை 1000°-க்குச் சூடேற்றிஞல் ஆக்ஸைடு உண்டாகிறது. இது உயர்ந்த உருகுநிலேயும் ஒளி உமிழும் தன்மையும் கொண்டது. ஹாஃப்னியம், $HfO_3 . 2H_2O$ அல்லது $Hf(OH)_3 \cdot O.OH$ போன்ற பெராக்ஸைடுகளேயும் தருகிறது. ஹாஃப்னியம் சேர்மங்களின் கரைதிறன்கள் ஸிர்க்கோனியம் சேர்மங்களேவிட அதிகமாகும். எடுத்துக்காட்டாக 20°-ல் 0·125 H-Hf-ல்--கரைதிறன்களாவன:

சேர்மம்	K_2TiF_6	K_2ZrF_6	K_2HfF_6
கரைதிறன்	0·0483	0·0655	0·1008

ஹாஃப்னியம் டெட்ரா குளோரைடு $HfCl_4$, டெட்ரா அயோடைடு, HfI_4, ஆகியவை தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன. டெட்ரா குளோரைடு 250°-ல் குறிப்பிடத்தக்க அளவு ஆவியாகும் தன்மை யுடையது ஹாஃபினேல் குளோரைடு, $HfOCl_2$, ஸிர்க்கோனேல் குளோரைடை விட குறைந்த கரைதிறன் உடையது. ஹாஃபினேல் குளோரைடின் ஆல்கஹாலில் கரைசலுடன் ஈத்தரைச் சேர்த்தால் காரத் தன்மையுள்ள ஆக்ஸி குளோரைடு $Hf_2O_3Cl_2$ $5H_2O$, உண்டாகிறது. அதனே யொத்த ஸிர்க் கோனியச் சேர்மத்தைவிட குறைந்த கரைதிறனுடையது. H_2HfOCl_4 என்னும் சேர்மமும் உண்டாவதற்கான அறிகுறிகள் கிடைத்துள்ளன.

சூடேற்றப்பட்ட டங்ஸ்ட்டன் இழைமீது ஹாஃப்னியம் டெட்ரா குளோரைடு, சல்ஃபர் ஆவிகளே செலுத்தி ஹாஃப்னியம் சல்ஃபைடு, HfS_2, தயாரிக்கப்படுகிறது.

ஹாஃப்னியம் சல்ஃபைடு, $Hf(SO_4)_2$, 500°-ல் சிதைவுறும்; ஆனுல் ஸிர்க்கோனியம் சல்ஃபேட் 400°-யிலேயே சிதைவடைகிறது.

ஹாஃப்னேல் ஹைட்ரோ பாஸ்ஃபேட், $HfO(HPO'_4)_2$, தெரிந்த எல்லா பாஸ்ஃபேட்டுகளேயும் விடக் குறைந்த கரைதிற னுடையது. ஹாஃப்னேல் டை–ஹைட்ரோ பாஸ்ஃபேட் $HfO(H_3PO_4)_2$ என்பதனேச் சுட்டெரித்து ஹால்ஃப்னேல் மெட்டா-பாஸ் ஃபேட் $HFO(PO_3)_2$, டைப் பெறலாம்.

ஹாஃப்னியம் சாலிசிலேட் ஸிர்க்கோனியம் சாலிசிலேட்டை விடக் குறைவாகக் கரையும். ஹாஃப்னியம் ஆக்ஸலேட் மிகுதியான ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தில் கரையும். ஹாஃப்னியம் அசெட்டைல் அசெட்டோனேட், $Hf(C_2H_7O_2)_4 \cdot 10H_2O$, தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது (Von Hevesy, 1926).

V-B-துணைத்தொகுதித் தனிமங்கள்

9-1. தனிம வரிசை அட்டவணையின் V. B-துணைத்தொகுதியில் வெனேடியம், நியோபியம், டான்ட்டலம் ஆகிய தனிமங்கள் அடங்கியுள்ளன. இத்தனிமங்களுடைய அணுக்களின் அமைப்பில் ஐந்து இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்கள் உள்ளன:

$(n-1)d^3 . ns^2$ (V & Ta); $(n-1)d^4 . ns^1$ (nb) இவ்வமைப்பிலுள்ள வேறுபாடு தனிமங்களின் வேதியியலில் எவ்வித விளைவையும் உண்டாக்குவதில்லை.

	V	Nb	Ta
அணு எண்	23	41	73
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	$3d^3 \cdot 4s^2$	$4d^4 \cdot 5s^1$	$5d^3 \cdot 6s^2$
அணு ஆரம் (Å)	1·32	1·43	1·43
அயனிஆரம் (Å) M^{5+}	0·56	0·69	0·68

இவ்வுலோகங்களின் முதல் அயனியாக்கும் மின்னழுத்தங்கள் இடைநிலைத் தனிமங்களுக்குரிய அளவுகளை (6—8 ev)க் கொண்டுள்ளன. இவை எளிதில் செயலறு நிலையை அடைவதால் இவற்றின் நியம மின்முனை அழுத்தங்கள் துல்லியமாகக் கண்டுபிடிக்கப்படவில்லை. கிடைத்துள்ள தோராய மதிப்புகளின்படி இவை திறன்மிக்க ஒடுக்கிகள் என்றாலும் இவை குளிர் அமிலங்களுடன் வினைபுரிவதில்லை.

9-2. V B உலோகங்களின் சில பண்புகள்

	V	Nb	Ta
(1) அணு எடை எண்	50·95	92·91	180·88
(2) அடர்த்தி	6·1	8·6	16·6
(3) உருகுநிலை,°C	1920	2420	3000
(4) கொதிநிலை,°C	3400	5100	6000
(5) அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்(eV),			
(I)	6·74	6·77	6
(II)	14·65	13·5	—
(III)	29·31	28·1	22·3
(IV)	48·0	38·3	33·1
(V)	65·2	49·5	45
(6) ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள்	+2,+3 +4,+5	(+2),(+3) (+4),+5.	(+2),(+3), (+4)+,5.

9–3. நியோபியமும், டான்ட்டலமும் நெருங்கிய ஒப்புடைமை கொண்டு, (குறிப்பாக அணு, அயனி ஆரங்களில் ஒப்புடைமை) விளங்குகின்றன. இவ்வகையில் இவை ஸிர்க்கோனியத்தையும் ஹாஃப்னியத்தையும் போல உள்ளன. இவை V தொகுதியிலுள்ள மற்ற தனிமங்களுடன் சிறிதளவே ஒத்துள்ளன.

வெனேடியம் பல ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளைக் கொண்ட மாதிரி இடைநிலைத் தனிமமாகும்; இது VCl_2, VCl_3, VCl_4, VF_5 ஆகிய ஹாலைடுகளைத் தருகிறது. வெனேடியம் ஆக்ஸைடிலும் +2 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில் வெனேடியம் உள்ளது. இது பாறை உப்பு உள்ளமைப்பைக் கொண்ட அயனிப் படிகமாகும். வெனேடியம் எண்முக வடிவுடைய $V(NH_3)_6^{2+}$ போன்ற அணைவுச் சேர்மங்களில் +3 மின்னேற்றமும் நான்முக VCl_4–ல் +4 மின்னேற்றமும் கொண்டுள்ளது. முப்பட்டை இரு கூம்பக வடிவுடைய

VF_5-ல் வெனேடியத்தின் மின்னேற்றம் +5 ஆகும்; ஃபுளூரின் அணு சிறிதாக இருப்பதும் எதிர்மின் தன்மையைப் பெற்றிருப்பதும் இதற்குதவும் நிலைகளாக உள்ளன.

நியோபியமும் டான்ட்டலமும் நான்கு ஹாலஜன்களுடன் இணைந்து +5 மின்னேற்ற எண்ணுடைய பென்டா-ஹாலைடுகளைத் தருகின்றன. இம்மின்னேற்றத்தில் டான்ட்டலம் 7 அல்லது 8-ஈதல் எண் கொண்ட அயனிகளை TaF_7^{2-}, TaF_8^{3-} உண்டாக்குகிறது. இச்சேர்மங்களில் பிணைப்பு பெரும்பாலும் சகபிணைப்பே ஆகும்; உலோக அயனிக்கு எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி குறிப்பிடத் தக்க அளவிற்கு மீளும். ஆனல் உயர் இணைதிறன் கொண்ட ஆக்ஸைடுகள் போன்ற சேர்மங்கள் தூய சகப்பிணைப்புடையனவாகும். VO, V_2O_3, VO_2, V_2O_5 என்னும் ஆக்ஸைடுகளின் தொடரில் அயனிப் பண்புகள் படிப்படியாக குறைந்து கொண்டே செல்லுகின்றன. V_2O_5 சகபிணைப்புடைய P_4O_{10}-ஐ ஒத்துள்ளது. பிணைப்பு உண்டாக்குவதில் ஈடுபடும் எலெக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை அதிகமாகும்போது அவற்றின் இடமாற்றம் முழுமையாக நடைபெறுவதில்லை. (அதாவது மின்னேற்ற எண் அதிகரிக்கும்போது அயனிப் பண்பும் குறைந்துகொண்டே செல்லும்) என்னும் பொது விதிக்கு இவை எடுத்துக்காட்டாக உள்ளன.

9-4. இத்தனிமங்கள் பொருள் மைய கனசதுர (b.c.c) படிக கூட்டமைப்பைக் கொண்டுள்ளன. டான்ட்டலம் அணுவின் ஆரம் குறைவாக இருப்பதால் அத்தனிமம் அதிக அடர்த்தி உடையதாக உள்ளது. இவ்வுலோகங்களெல்லாம் உயர்ந்த உருகுநிலைகளைக் கொண்டுள்ளன. ஒவ்வொரு இடைநிலைத் தனிமங்களின் வரிசையிலும் உருகு நிலையானது VI-B தொகுதித் தனிமத்தில் உச்சத்தை அடைந்து, பின்னர் குறைந்து கொண்டே செல்லும். மூன்றுவது தொடர் இடைநிலைத் தனிமங்கள் மிக உயர்ந்த உருகுநிலைகளை கொண்டுள்ளனவாதலால் டான்ட்டலத்தின் உருகுநிலையைவிட ஒருசில உலோகங்களின் உருகுநிலைகளே அதிகமாக உள்ளன.

	Hf	Ta	W	Re	Os
உருகுநிலை,C°	2200	3000	3370	3170	2700

9-5. தோற்றம்

வெனேடியம் பரவலாகக் காணக் கிடைக்கிறது; பூமியின் மேலோட்டில் 0.02% உள்ளது. சுமார் அறுபதிற்கும் மேற்பட்ட வெனேடியக் கனிமங்கள் குறிப்பிட்டுள்ள போதிலும் ஒரு சிலவே பயனுடையதாக உள்ளன. கார்பனேடைட், வெனேடினைட்

முதலியன குறிப்பிடத் தகுந்தவை நியோபியமும் டான்ட்டலமும் அரிதாகவே கிடைக்கின்றன. (சுமார் 3×10^{-5} %). அயர்ன், மாங்கனீஸ் ஆகியவற்றின் நியோபேட்டும் டான்ட்டலேட்டும் கலந்துள்ள கனிமத்திலிருந்து, (Fe Mn) $(Nb, Ta, O_3)_2$, இத் தனிமங்கள் பிரித்தெடுக்கப்படுகின்றன.

9-6. உலோகங்களின் வினைகள்

அறை வெப்பநிலையில் இவ்வுலோகங்கள் வினைத்திற மற்றிருந்தாலும் சூடேற்றப்படும்போது மற்ற தனிமங்களுடன் எளிதில் கூடுகின்றன. இம் மூன்றுஉலோகங்களும் ஆக்ஸிஜனில் எரிந்து பென்டாக்ஸைடுகளைத் தருகின்றன. இவ்வுலோகங்கள் சாதாரண வெப்நிலையில் கனிம அமிலங்களில் கரைவதில்லை. ஆனால் வெனேடியம் பெர்–குளோரிக்அமிலம், அம்மோனியம் பெர்-சல்ஃபேட் ஆகியவற்றில் கரைந்து மெட்டா வெனேடிக் அமிலத்தை, HVO_3, தருகிறது. சூடான அடர் H_2SO_4, சூடான HCl, சூடான நீர்த்த HNO_3 ஆகியவற்றிலும் மெதுவாகக் கரைகிறது. எல்லா உலோகங்களும் உருக்கப்பட்ட காரங்களுடன் வினை புரிந்து வெனேட்டுகளை அல்லது ஒத்த உப்புக்களை உண்டாக்குகின்றன; ஹைட்ரஜனும் வெளியிடப்படுகிறது.

9-7. ஹைட்ரைடுகள்

வெனேடியத் தொகுதித் தனிமங்கள் நைட்ரஜன் தொகுதித் தனிமங்களைப் போல NH_3, PH_3 ஆகியவற்றை யொத்த வாயு நிலையிலுள்ள ஹைட்ரைடுகளைத் தருவதில்லை. இவற்றின் ஹைட்ரைடுகள் உலோகக் கலவைகளைப் போன்றவை. இவ்வுலோகங்கள் உறிஞ்சும் ஹைட்ரஜன் அளவுகளாவன (ஒரு வாயு மண்டல அழுத்தத்தில் 1 கி. உலோகத்தில்);

	சாதாரண வெப்ப நிலையில்	500°-ல்	1000°-ல்
V	157 மி.லி.	19 மி.லி.	2·3 மி.லி.
Nb	104	47·4	2·8
Ta	55·6	14·8	1·4

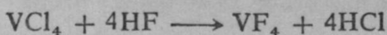
ஹைட்ரஜன் அழுத்தத்தை மாற்றுவதன் மூலம் உறிஞ்சப்படும் ஹைட்ரஜனுடைய அளவுகள் ஏறத்தாழ அழுத்தத்தின் வர்க்க மூலத்திற்கு நேர்விகிதத்தில் இருப்பதாகத் தெரிகிறது.

9-8. ஹாலைடுகள்

வெனேடியம் பல ஹாலைடுகளையும் ஆக்ஸோ ஹாலைடுகளையும் தருகிறது:

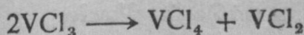
மின்னேற்ற எண்	ஃபுளூரைடுகள்	குளோரைடுகள்	புரோமைடுகள்	அயோடைடுகள்
+2	—	VCl_2	—	—
+3	VF_3 $VF_3.3H_2O$	VCl_3 $VCl_3.6H_2O$ $VOCl$	VBr_3 $VBr_3.6H_2O$ $VOBr$	VI_3 $VI_3.6H_2O$
+4	VF_4 VOF_2	VCl_4 $VOCl_2$	— $VOBr_2$	—
+5	VF_5 VOF_3	— $VOCl_3$	— $VOBr_3$	—

ஓட் பெண்டா-ஃபுளூரைடான VF_5, டெட்ரா-ஃபுளூரைடை VF_4 நைட்ரஜனில் 600-க்குச் சூடேற்றித் தயாரிக்கப்படுகிறது. வெனடைல் டிரை-ஹாலைடுகளில் VOF_3 ஒரு வெண்ணிறத் திண்மமாகும்; மற்ற இரண்டும் நீர்மங்களாகும். வெனடைல்-டிரை குளோரைடை சீலிட்ட குழாயில் ஸிங்க்குடன் சூடேற்றினால் அது $VOCl_2$-ஆக ஒடுக்கப்படுகிறது. தனிமங்களின் நேரடிச் சேர்க்கையினால் பழுப்புநிற VCl_4 உண்டாகிறது. ஆனால், VCl_4 மீது உலர் HF வாயு வினைபுரிவதால் மட்டுமே VF_4-ஐத் தயாரிக்க முடியும்.



$$VCl_4 + 4HF \longrightarrow VF_4 + 4HCl$$

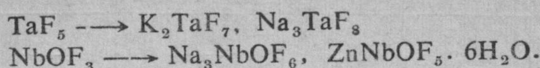
VBr_3, VI_3 ஆகியவற்றை அந்தந்த தனிமங்களைச் சேர்த்துச் சூடேற்றுவதன் மூலம் தயாரிக்கலாம்; VCl_3 உலோகத்தின் மீது ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயு வினைபுரியும்போது உண்டாகிறது. இவைகளெல்லாம் கறுப்புநிறத் திண்மங்களாகும். VCl_3-உடன் உலர் HF நீண்ட நேரம் சூடேற்றப் படும்போது மஞ்சள்நிற VF_3 கிடைக்கிறது. VCl_3-ஐ நைட்ரஜனில் 800°-க்குச் சூடேற்றும் VCl_4 வடிதிரவமாகக் கிடைக்கிறது; VCl_2 பின் தங்கி நிற்கும்:



$$2VCl_3 \longrightarrow VCl_4 + VCl_2$$

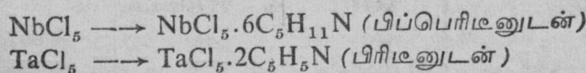
டிரை-அயோடைடை குறைந்த அழுத்தத்தில் சூடேற்றினால் VI_2 கிடைக்கிறது.

நியோபியம், டான்ட்டலம் ஆகியவற்றின் முக்கிய ஹாலைடுகள் பென்டா-ஹாலைடுகளும், $NbOCl_3$, $NbOBr_3$, $TaOBr_3$ ஆகிய ஆக்ஸி ஹாலைடுகளும் ஆகும். பென்டா குளோரைடுகளை ஒடுக்குவது கடினமாகும். இந்த ஹாலைடுகள் பல அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகின்றன. குறிப்பாக ஃபுளூரைடுகளும், ஆக்ஸி ஃபுளூரைடுகளும் மற்ற ஃபுளூரைடு களுடன் கூடுகின்றன.



$$TaF_5 \longrightarrow K_2TaF_7,\ Na_3TaF_8$$
$$NbOF_3 \longrightarrow Na_3NbOF_6,\ ZnNbOF_5 \cdot 6H_2O.$$

பென்டா குளோரைடுகள் கரிம உப்பு மூலங்களுடன் கூட்டுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகின்றன:

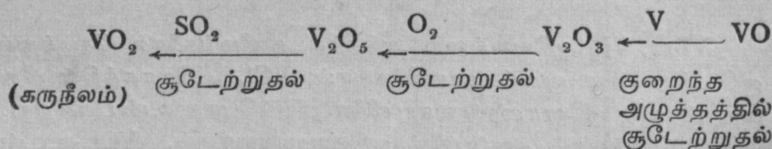


$$NbCl_5 \longrightarrow NbCl_5.6C_5H_{11}N$$ (பிப்பெரிடீனுடன்)
$$TaCl_5 \longrightarrow TaCl_5.2C_5H_5N$$ (பிரிடீனுடன்)

9-9. ஆக்ஸைடுகள்

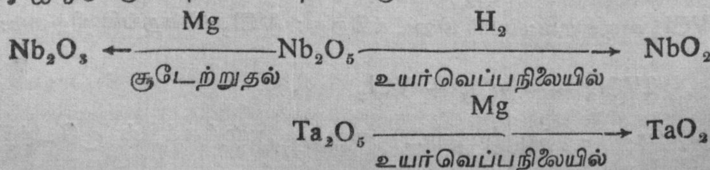
மஞ்சள் நிற V_2O_5 ஈரியல்புடையது. இது கடுங்காரங்களில் கரைந்து ஆர்த்தோ வெனேடேட்டுகளைத் $M^I_3VO_4$, தருகிறது. இவற்றின் கரைசல்களுடன் அம்மோனியம் குளோரைடைச் சேர்த்து மெட்டா வெனேடேட், NH_4VO_3 வீழ்படிவாகப் பெறலாம். இதனை அசெட்டிக் அமிலத்துடன் கொதிக்க வைத்தால் தங்க நிற $NH_4V_3O_8$ கிடைக்கிறது. இது போன்ற பல பாலி வெனேடேட்டுகள் உண்டாகின்றன; $M^I_4V_6O_{17}$ என்பது பொதுவாக காணப்படும் வகையாகும்.

இயல்பான ஆக்ஸைடுகளில் இவை அமிலபண்புடையன வாகும். பென்டாக்ஸைடு ஒடுக்கத்தினால் மற்ற ஆக்ஸைடுகளாக மாற்றப்படுகிறது.



$$\underset{\text{(கருநீலம்)}}{VO_2} \xleftarrow[\text{சூடேற்றுதல்}]{SO_2} V_2O_5 \xleftarrow[\text{சூடேற்றுதல்}]{O_2} V_2O_3 \xleftarrow[\text{குறைந்த அழுத்தத்தில் சூடேற்றுதல்}]{V} VO$$

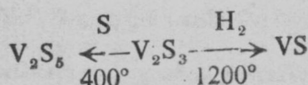
நியோபியம், டான்ட்டலம் பென்டாக்ஸைடுகளை ஒடுக்குவது V_2O_5-ஐ ஒடுக்குவதை விட கடினமாகும்:



$$Nb_2O_3 \xleftarrow[\text{சூடேற்றுதல்}]{Mg} Nb_2O_5 \xrightarrow[\text{உயர்வெப்பநிலையில்}]{H_2} NbO_2$$
$$Ta_2O_5 \xrightarrow[\text{உயர்வெப்பநிலையில்}]{Mg} TaO_2$$

9–10. சல்ஃபைடுகள்

வெனேடியத்தின் மிக்க நிலையான சல்ஃபைடு V_2S_3 ஆகும். இதனை V_2O_5 மீது கார்பன் டை-சல்ஃபைடைச் செலுத்தி தயாரிக்கலாம். இதனை V_2S_5, VS-ஆகியவைகளாக மாற்றமுடியும்.



$$V_2S_5 \xleftarrow[400°]{S} V_2S_3 \xrightarrow[1200°]{H_2} VS$$

நியோபியம் சல்ஃபைடு, NbS_2, தனிமங்களின் நேரடிச் சேர்க்கையினால் உண்டாகிறது. டான்ட்டலத்தின் ஒரே சல்ஃபைடான TaS_2 பென்டாக்ஸைடை CS_2–உடன் செஞ்சூட்டிற்கு வெப்பப் படுத்தி தயாரிக்கப்படுகிறது.

9-11. நைட்ரைடுகள்

இத்தனிமங்கள் உயர்வெப்பநிலைகளில் நைட்ரஜனுடன் சேர்ந்து நிலையான நைட்ரைடுகளை VN, NbN, TaN–உண்டாக்குகின்றன. இவை சாதாரண வெப்பநிலையில் அமிலங்களால் தாக்கப் படுவதில்லை. ஆனால் உயர் வெப்பநிலைகளில் நீராவியுடன் வினைபுரிந்து ஆக்ஸைடுகளையும் அம்மோனியாவையும் தருகின்றன. உயர் இணைதிறன் கொண்ட நிலையற்ற நைட்ரைடுகள்-VN_2, Ta_3N_5-பொருத்தமான ஹாலைடுகளை அம்மோனியாவுடன் சூடேற்றித் தயாரிக்கப் படுகின்றன.

9-12. கார்பைடுகள்

இவ்வுலோக ஆக்ஸைடுகளைக் கார்பனுடன் நன்கு சூடேற்றினால் மிகக் கெட்டியான கார்பைடுகள் கிடைக்கின்றன. இவை MC என்ற வாய்பாடு உடையவை; NaCl படிக அமைப்பு கொண்டவை.

9-a. வெனேடியம்.

(Vanadium)

அணு எண்	23	50.941	அணு எடை எண்
அடர்த்தி கி./மி.லி.	6·1	5,3,4,2	ஆக்ஜனேற்ற நிலை
உருகுநிலை, –°C	1920	V வெனேடியம் 1·6	எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
கொதி நிலை, –°C	3400	6·74	அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	$[Ar]3d^3 \cdot 4s^2 \cdot$	b. c. c.	படிக அணிக் கோவை

9-13. வரலாறு

1830-ல் ஸ்வீடன் நாட்டு விஞ்ஞானியான செஃப்ஸ்ட்ரோம் (Sefstrom) அந்நாட்டில் கிடைத்த அயர்னேயும் உலோகக் கசடுகளேயும் பகுத்தாயும்போது ஒரு புதிய தனிமத்தைக் கண்டு பிடித்தார். அழகுமிக்க காதல் தேவதையான "வெனேடிஸ்" (Vanadis) என்ற பெயரிலிருந்து இத் தனிமத்திற்கு வெனேடியம் என்ற பெயர் வழங்கப்பட்டது; வெனேடியத்தின் ஆக்ஸைடுகளும் பல சேர்மங்களும் பல வண்ணங்களில் அழகுடன் திகழ்கின்றன! ஆங்கில நாட்டு வேதியியல் நிபுணரான ரோஸ்கோ (Roscoe) 1870-ல் தூய நிலேயில் பல வெனேடியச் சேர்மங்களே அரும்

பாடுபட்டுத் தயாரித்தார். வெனேடியம் பாஸ்ஃபரஸைப் போல மூன்று, ஐந்து இணைதிறன்கள் கொண்டிருப்பதாகவும் கண்டறிந்தார்.

9-14. தோற்றம் (கனிப்பொருளியல்)

வெனேடியம் தனிம நிலையில் இயற்கையில் கிடைப்பதில்லை. இது ஓர் அரும் உலோகமாயினும் பூமியில் பரவலாகக் காணக் கிடைக்கிறது (கிடைக்கும் அளவு 0.02%). இது பூமியின் மேலோட்டில் காப்பர், ஸிங்க், லெட், நிக்கல் ஆகிய உலோகங்களைக் காட்டிலும் மிகுதியாகக் கிடைக்கிறது. இதன் முக்கிய கனிமங்களாவன:

(1) பாட்ரோனைட், (Patronite): $V_2S_5.nS$... (30-35% V_2S_5). இது தென் அமெரிக்காவிலுள்ள பெரு (Peru) நாட்டில் ஆண்டீஸ் மலைகளில் 5,500 மீட்டர் உயரத்தில் காணப்படுகிறது.

(2) வெனடினைட், (Vanadinite): $Pb_4\ (VO_4)_3\ PbCl$ (அ) $Pb_5 (VO_4)_3Cl$, இதுவே முதலாவதாகக் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட வெனேடியத்தின் கனிமமாகும். இது ஸ்பெயின், மெக்ஸிகோ போன்ற தென் அமெரிக்க நாடுகளில் கிடைக்கிறது.

(3) கார்னேடைட், (carnotite): $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$... (18-22% V_2O_5) இது நீரேறிய பொட்டாசியம் யுரேனைல் வேனடேட் ஆகும். இது கொலராடோ போன்ற வட அமெரிக்க நாடுகளிலும் தெற்கு ஆஸ்திரேலியாவிலும் காணப்படுகிறது.

(4) ரோஸ்கோயிலைட், (Roscoelite) அல்லது வெனேடியம் மைக்கா. $2K_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot (Mg,Fe)O \cdot 3V_2O_5 \cdot 10SiO_2 \cdot 4H_2O$, இது சிக்கலான சிலிக்கேட்டுக் கனிமமாகும். வட அமெரிக்கா, தென் ஆஸ்திரேலியா போன்ற நாடுகளில் கிடைக்கிறது.

(5) மோல்ட்ராமைட், (moltramite): $(Cu,Pb)_5\ V_2O_{10} \cdot 2H_2O$. வெனேடியம் மெக்னடைட் வகையைச் சேர்ந்த பல அயர்ன் (இரும்பு) தாதுக்களில் காணப்படுகிறது. நிலக்கரி, பழுப்பு நிலக்கரி ஆகியவற்றின் சாம்பலிலும், புகையிலும் இவ்வுலோகம் உள்ளது. நம் நாட்டில் பீஹார், ஒரிஸ்ஸா, மத்திய பிரதேசம் ஆகிய மாநிலங்களில் கிடைக்கும் இரும்புத் தாதுக்களில் வெனேடியம் காணப்படுகிறது.

9-15. பிரித்தெடுத்தல் (உலோகவியல்)

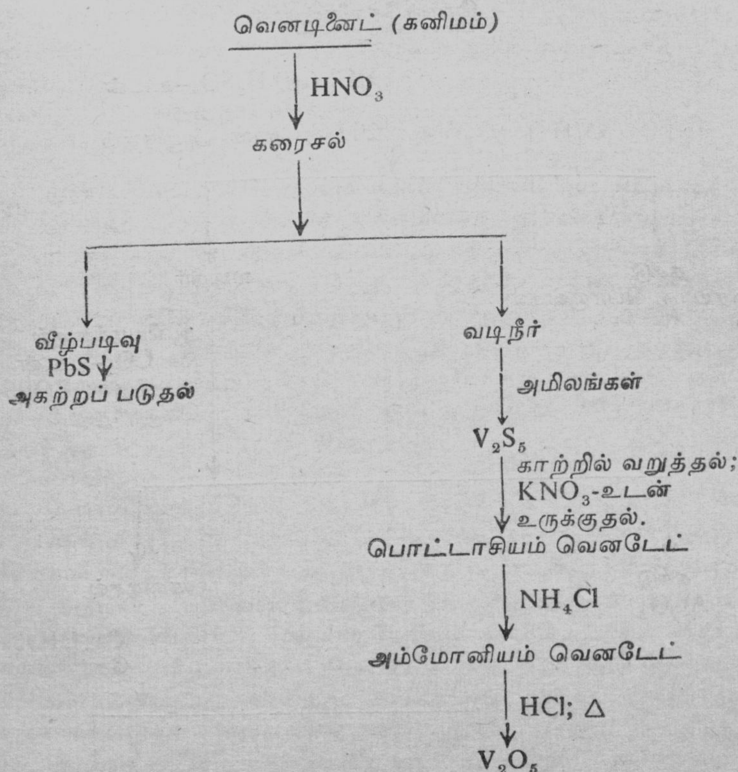
வெனேடியத்தைத் தயாரிப்பதற்குப் பயன்படும் தாதுக்கள் கார்னேடைட், ரோஸ்கோலைட், வெனடினைட் ஆகியவை களாகும். இவ்வுலோகவியலை இரண்டு படிநிலைகளாகப் பிரிக்க லாம்: (*1*) கனிமத்திலிருந்து வெனேடியம் பெண்டா-ஆக்ஸைடை (V_2O_5)த் தயாரித்தல், (ii) V_2O_5-விலிருந்து வெனேடியம் உலோகத்தை பிரித்தெடுத்தல். வெனேடியத்தைப் பிரித்தெடுக்கப் பயன்படும் சில முறைகளாவன:

(*1*) வெனடினைட் என்னும் கனிமம் முதலில் நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைக்கப்படுகிறது. கரைசலுடன் அம்மோனியா, அம்மோனியம் சல்ஃபைடு ஆகியவற்றைச் சேர்த்து வினைப்படுத்தி னால் லெட் சல்ஃபைடு வீழ்படிவாகிறது. கறுஞ்சிவப்பு நிற முடைய வடிநீரை அமிலங்களுடன் வினைப்படுத்தும்போது வெனேடியம் சல்ஃபைடு, V_2S_5, வீழ்படிவு கிடைக்கிறது. இதனைப் பிரித்தெடுத்து காற்றில் வறுத்த பின்னர் பொட்டாசியம் நைட்ரேட்டுடன் உருக்க வேண்டும். இவ்வாறு கிடைக்கும் பொட்டாசியம் வெனடேட்டை அம்மோனியம் குளோரைடுடன் வினைப்படுத்தினால் அம்மோனியம் வெனடேட், NH_4VO_3, படிகங் களாகக் கிடைக்கிறது. இந்த அம்மோனியம் உப்பினைச் சூடேற்றினால் சிதைவுற்று வெனேடியம் பெண்டா-ஆக்ஸைடு, V_2O_5, கிடைக்கிறது.

(*2*) வெனடினைட் தாது நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைக்கப் படுகிறது. கரைசலில் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைச் செலுத்தி லெட், ஆர்சனிக் ஆகியவை வீழ்படிவுகளாக அகற்றப் படுகின்றன. வடிநீரை உலரும்வரை காய்ச்ச வேண்டும். கிடைக்கும் கசடை அம்மோனியம் குளோரைடின் தெவிட்டிய கரைசலுடன் கொதிக்க வைக்கவேண்டும். கரைசலிலிருந்து அம்மோனியம் வெனடேட் படிகங்கள் கிடைக்கின்றன.

(*3*) ரோஸ்கோலைட் எனப்படும் சிலிக்கேட் கனிமத்தைச் சுமார் 200°-வெப்பநிலையில், சல்ஃபியூரிக் அல்லது ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் அதிகமான அழுத்தத்தில் பலமணிநேரம் கொதிக்க வைக்க வேண்டும். பின்னர் கரைசலை வடிகட்டி கரை யாத பொருள்கள் நீக்கப்படுகின்றன. வடிநீரை உலரும் வரை ஆவியாக்கினால் அதிலுள்ள அதிகப்படியான அமிலம் வெளியேற்றப் படுகிறது. கசடு சோடியம் கார்பனேட்டுடன் சேர்த்து வறுக்கப் படுகிறது. இப்பொருளை வெந்நீரில் ஊறவைத்து, கிடைக்கும்

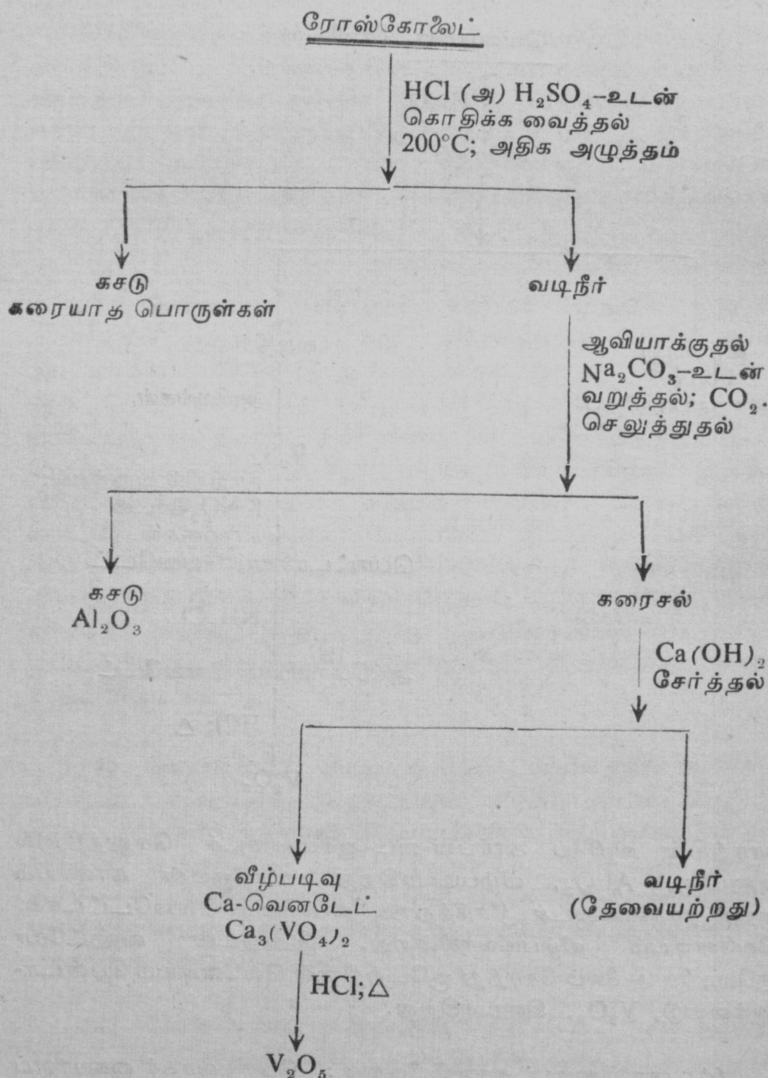
செயல்முறைச் சுருக்கம்



சாரத்தின் வழியே கார்பன்-டை-ஆக்ஸைடைச் செலுத்தினால் அலுமினா, Al_2O_3, வீழ்படிவாகிறது. வடிநீருடன் கால்சியம் ஹைட்ராக்ஸைடைச் சேர்த்தால் கால்சியம் வெனடேட்டாக. வெனேடியம் வீழ்படிவாகின்றது. இதனுடன் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் சேர்த்து சூடேற்றினால் வெனேடியம் பென்டா-ஆக்ஸைடு, V_2O_5, கிடைக்கிறது.

(4) கார்னோடைட் தாதுவிலிருந்து : பொதுவாகக் கையாளப் படும் அமில, கார முறைகளில், கார முறையே சிறந்ததாகக் கருதப்படுகிறது. பொடியாக்கப்பட்ட கார்னோடைட் தாது 700°-ல் வறுக்கப்படுகிறது. கிடைத்த பொருளைச் சூடான சோடியம் கார்பனேட் கரைசலுடன் குறைக்கப்பட்ட அழுத் தத்தில் வினைப்படுத்தினால் வெனேடியமும் யுரேனியமும் கரைந்து கரைசலாக மாற்றினால் ரேடியம் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கும்.

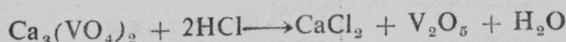
செயல்முறைச் சுருக்கம்



கரைசலை வடிகட்டி எடுத்துக் கொண்ட பின்னர் வீழ்படிவிலிருந்து ரேடியம் பிரித்தெடுக்கப்படும்.

வடிநீரை நன்கு அடர்வித்தால் சோடியம் யுரேனைல் கார்பனேட் வீழ்படிவாகிறது; கரைசலில் சோடியம் வேனடேட் அடங்கி

யுள்ளது, கரைசலை வடிகட்டி, வடிநீருடன் கால்சியம் ஹைட்ராக்ஸைடு சேர்த்து சூடேற்றினால் கால்சியம் வெனடேட்டு, $Ca_3(VO_4)_2$, வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இதனுடன் அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்துச் சூடேற்றிக் கரைத்தால் V_2O_5 உண்டாகிறது.



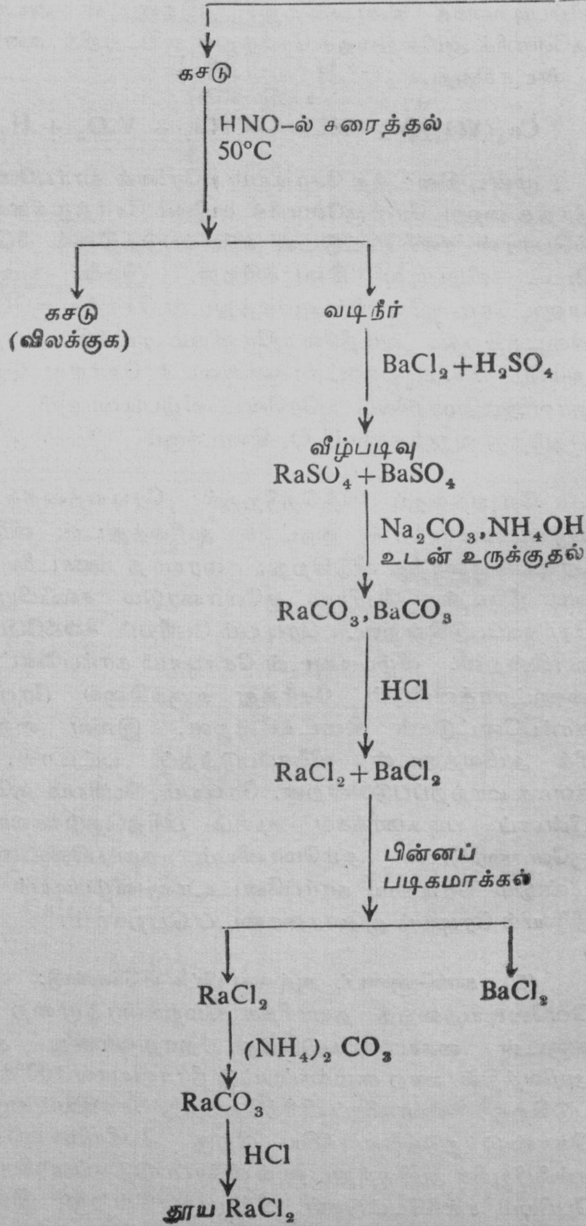
$$Ca_3(VO_4)_2 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + V_2O_5 + H_2O$$

முன்பு கிடைத்த சோடியம் யுரேனைல் கார்பனேட் வீழ்படிவை நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் சேர்த்துக் கரைத்த பின்னர் ஃபெர்ரஸ் சல்ஃபேட்டுடன் வினைப்படுத்தினால் ஃபெர்ரஸ் வெனடேட் வீழ்படிவு கிடைக்கிறது. இதனை வடிகட்டியெடுத்து ஹைட்ரோ-குளோரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து சூடேற்றினால் V_2O_5 கிடைக்கிறது. வடிநீரில் யுரேனியம் அடங்கியுள்ளது; இதனுடன் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடைச் சேர்த்து கொதிக்க வைத்தால் அம்மோனியம் யுரேனேட் வீழ்படிவாகும். இதனைப் பிரித்தெடுத்து வறுத்தால் U_3O_8-கிடைக்கும்.

ரேடியத்தைப் பிரித்தெடுத்தல்: ரேடியத்தைக் கொண்டுள்ள வீழ்படிவை (1 : 4) நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தினால் ரேடியம் கரைந்து விடுகிறது; கரையாத வண்டலை நீக்கிவிடலாம். வடி நீருடன் பேரியம் குளோரைடும் சல்ஃபியூரிக் அமிலமும் சேர்க்கப்படுகின்றன. ரேடியம் பேரியம் சல்ஃபேட்டுகள் வீழ்படிவாகின்றன. வீழ்படிவுடன் சோடியம் கார்பனேட்டும், சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடும் சேர்த்து உருக்கினால் ரேடியம், பேரியம் கார்பனேட்டுகள் கிடைக்கின்றன. இவை ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தப் பட்டால், குளோரைடுகளாக மாற்றப்படுகின்றன. ரேடியம், பேரியம் குளோரைடுகளைப் பின்னப் படிகமாக்கல் மூலம் பிரித்தெடுக்கலாம். ரேடியம் குளோரைடுடன் அம்மோனியம் கார்பனேட்டைச் சேர்த்து மீண்டும் ரேடியம் கார்பனேட்டாக வீழ்படியச் செய்து தூய நிலையில் ரேடியம் குளோரைடைப் பெறலாம்.

(5) கார்னோடைட் அல்லது பிட்சு பிளெண்டு: தாதுவிலிருந்து வெனேடியத்தைத் தயாரிக்க மேற்கண்ட முறை சிறு மாற்றங்களுடன் கையாளப்படுகிறது. தாதுவானது அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தில் ஊற வைக்கப்பட்டு நீராவியால் 100°க்குச் சூடேற்றப் படுகிறது. கரைசலைப் பிரித்தெடுத்து சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கொண்டு நடுநிலையாக்கிய பிறகு பேரியம் குளோரைடுடனும் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடனும் வினைப்படுத்தப்படுகிறது. ரேடியம், பேரியம் சல்ஃபேட்டுகள் வீழ்படிவாகின்றது; இவை முழுவதும்

செயல்முறைச் சுருக்கம்



கார்னோடைட்

↓ 700°-ல் காற்றில் வறுத்தல்; Na_2CO_3-உடன் கொதிக்க வைத்தல்

கரைசல்
சோடியம் யுரேனைல் சார்பனேட் + சோடியம் வெனடேட்

↓ அடர்வாக்கி வடிகட்டுதல்.

வீழ்படிவு: சோடியம் யுரேனைல் கார்பனேட்

↓ HCl + $FeSO_4$

- வீழ்படிவு ஃபெர்ரஸ் வெனடேட்
  ↓ HCl; △
  V_2O_5
- வடிநீர்
  ↓ கொதிக்க வைத்தல் NH_4OH
  NH_4 யுரேனேட்
  ↓ வறுத்தல்
  U_3O_8

வடிநீர் சோடியம் வெனடேட்

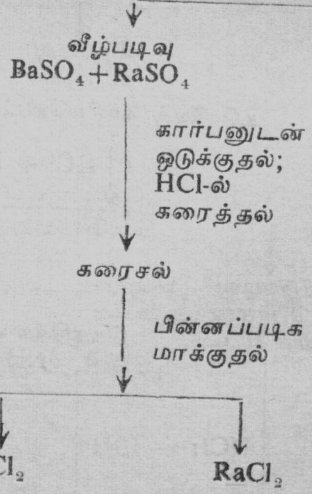
↓ $Ca(OH)_2$; △

$Ca_3(VO_4)_2$

↓

V_2O_5

வண்டல்


வீழ்படிவு
$BaSO_4 + RaSO_4$
கார்பனுடன் ஒடுக்குதல்; HCl-ல் கரைத்தல்
கரைசல்
பின்னப்படிக மாக்குதல்
$BaCl_2$
$RaCl_2$

கார்னேடைட் அல்லது பிட்சு பிளெண்டு

↓ HNO_3-உடன் 100°க்குச் சூடேற்றுதல்

கரைசல்

↓ NaOH-உடன் நடுநிலையாக்குதல் ; $BaCl_2 + H_2SO_4$ சேர்த்தல்

வடிநீர்

↓ மிகுதியான Na_2CO_3

வீழ்படிவு (Fe, Ca, Al)

வடிநீர் சோடியம் யுரேனைல்-கார்பனேட், சோடியம் வெனடேட்.

↓ HNO_3-ஆல் நடுநிலையாக்கி, NaOH சேர்த்தல்

வீழ்படிவு Na-யுரேனேட்

வடிநீர்

↓ HNO_3 + $FeSO_4$

வீழ்படிவு ஃபெர்ரஸ் வெனடேட்

வடிநீர் (விலக்குக)

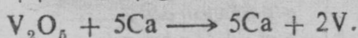
↓ HCl, △

V_2O_5

பிரிந்து அடியில் தங்குவதற்கு மூன்று அல்லது நான்கு நாட்கள் ஆகலாம். தெளிவான கரைசலை இறுத்தெடுத்து, அதனுடன் ரேடியம் கார்பனேட்டின் கொதிக்கும் கரைசலை மிகுதியாகச் சேர்த்தால் அயர்ன், கால்சியம், அலுமினியம் ஆகியவை வீழ்படிவாகப் பிரிகின்றன. வடிநீரில் சோடியம் யுரேனைல் கார்பனேட்டும், சோடியம் வெனடேட்டும் அடங்கியுள்ளன. இதனை நைட்ரிக் அமிலத்தைக் கொண்டு நடுநிலையாக்கிய பிறகு சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் வினைப்படுத்தினால் யுரேனியம், சோடியம் யுரேனேட்டாக வீழ்படிவாகிறது. இதனை வடிகட்டிய பின்னர் வடிநீருடன் நைட்ரிக் அமிலமும், ஃபெர்ரஸ் சல்ஃபேட்டும் சேர்த்தால் வெனேடியம், ஃபெர்ரஸ் வெனடேட் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இதிலிருந்து முன்பு கூறியது போல V_2O_5–ஐப் பெறலாம்.

வெனேடியம் உலோகத்தைப் பிரித்தெடுத்தல்: மிகத் தூய உலோக நிலையில் வெனேடியத்தைப் பெறுவதில் பல சிரமங்கள் உள்ளன. உலோகக் கலையில் பயன்படுத்தப்படும் உயர்வெப்ப நிலைகளில் இவ்வுலோகம் ஆக்ஸிஜன், நைட்ரஜன் மற்றும் கார்பன் ஆகியவற்றுடன் வினைபுரியும் இயல்புடையது.

(1) வெனேடியம் பென்டா-ஆக்ஸைடைக் கால்சியம், கால்சியம் குளோரைடு சேர்ந்த கலவையுடன் எஃகுபாமில் (bomb) வினைப்படுத்தி ஒடுக்க வேண்டும். இவைகளுடன் சிறிது சோடியத்தைச் சேர்த்து காற்று நீராவி ஆகியவற்றை முழுவதும் அகற்றி விடலாம். பாம் சுமார் ஒருமணி நேரம் 900–950°-க்கு சூடேற்றப்படுகிறது.



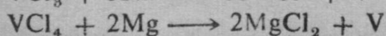
$$V_2O_5 + 5Ca \longrightarrow 5Ca + 2V.$$

கிடைக்கும் பொருளைக் குளிரவைத்து அதிகமான அளவு குளிர்ந்த நீரில் கொட்ட வேண்டும். கால்சியம் சேர்மங்கள் இதில் கரைந்து விடும். 99·2% தூயநிலையில் வெனேடிய உலோகம் மணிகளாகக் கிடைக்கிறது. இவ்வுலோகத்தை நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தாலும், நீராலும் பிறகு ஆல்கஹால்-ஈதர் கலவையாலும் நன்கு கழுவிய பிறகு கடைசியாக வெற்றிடத்தில் உலர்த்த வேண்டும்.

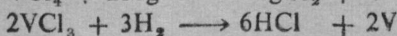
(2) வெனேடியம் குளோரைடைச் சோடியம் அல்லது மெக்னீஷியத்துடனே, அல்லது *800°*-ல் ஹைட்ரஜனைக் கொண்டோ ஒடுக்கலாம்.



$$VCl_3 + 3Na \longrightarrow 3NaCl + V$$



$$VCl_4 + 2Mg \longrightarrow 2MgCl_2 + V$$



$$2VCl_3 + 3H_2 \longrightarrow 6HCl + 2V$$

(3) ஃபெர்ரோ-வெனேடியம் (Ferro Vanadium) என்பது அயர்னுடன் 40–60% வெனேடியம் சேர்ந்துள்ள கலவையாகும்; இது எஃகுத் தொழிலில் பெரிதும் பயன்படுவதாகும். வெனேடியம் பெண்டாக்ஸைடு, அயர்ன் தாது, சுண்ணும்பு மற்றும் கல்கரி சேர்ந்த கலவையை மின் உலையில் சூடேற்றி ஃபெர்ரோ வெனேடியம் தயாரிக்கப்படுகிறது. இதிலிருந்து தூய வெனேடிய உலோகம் தயாரிக்கப்படுகிறது. இதன் மீது குளோரினைச் செலுத்தி ஒடுக்கும்போது, கருஞ்சிவப்பு நிற நீர்மமான வெனேடியம் டெட்ராகுளோரைடு (கொதிநிலை 154°) உண்டாகிறது. காய்ச்சி வடித்தல் மூலம் இதிலுள்ள ஃபெர்ரி குளோரைடை அகற்றிய பிறகு இதன் ஆவியை ஹைட்ரஜன் 600°-க்குச் சூடேற்றி ஒடுக்க வேண்டும். இது வெனேடியத்தைத் தயாரிக்கும் எளிய முறையாகும்.

9-16. பண்புகள்

வெனேடியத்தின் இயல்பியல் பண்புகள் அதிலுள்ள மாசுகளைப் பொருத்துள்ளன. இஃது ஒரு சாம்பல் நிற உலோகம்; இதனுடைய அடர்த்தி அயர்னுடையதை விடக் (7·86) குறைவாகும். தூய உலோகத்தின் உருகுநிலை 1920° ஆகும்; ஆனல் இதனுடன் கார்பனைச் சேர்த்தால் கார்பனின் அளவைப் பொருத்து உருகுநிலை உயருகிறது. 10% கார்பனைக் கொண்டுள்ள வெனேடியம் 2700°-ல் உருகுகிறது. இதன் கொதிநிலை 3400° ஆகும். இக்கடின உலோகம் மெருகு ஏற்கும் இயல்புடையது, அரிமானத் தடை கொண்டது.

அடர்த்தி	உருகுநிலை °C	கொதிநிலை °C	ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள்
6·1	1920°	3400°	II, III, IV, V

சாதாரண வெப்பநிலைகளில் காற்று, நீர், கடுங்காரங்கள் ஆகியவற்ருல் பாதிக்கப் படுவதில்லை. காற்றில் சூடேற்றப்படும் போது வேறுபட்ட நிறங்களுடைய ஆக்சைடுகள் படிப்படியாக உண்டாகின்றன. முதலில் V_2O (பழுப்பு) பின்னர் V_2O_3 (கறுப்பு) V_2O_4 (நீலம்), கடைசியில் V_2O_5 (ஆரஞ்சு) இவ்வுலோகம் ஆக்ஸிஜனில் தீப்பொறிகளை உமிழ்ந்து மிகுந்த ஒளியுடன் எரிகிறது. அதிக வெப்ப நிலையில் இது கார்பன், சிலிக்கன், நைட்ரஜன் ஆகியவற்றுடன் கூடி முறையே கார்பைடு, சிலிசைடு, நைட்ரைடு ஆகியவைகளைத் தருகிறது.

வெற்றிடத்தில் 1100°-க்குச் சூடேற்றப்பட்ட வெனேடியம் எளிதில் ஹைட்ரஜனை உறிஞ்சுகிறது. 1300°-ல் நன்கு தூளாக்கப் பட்ட நிலையிலுள்ள (finely divided) வெனேடியம் 16. 1% ஹைட்ரஜனுடன் கூடி நிலையான வெனேடியம் ஹைட்ரைடு என்னும் கறுப்பு நிறத் தூளை உண்டாக்குகிறது; இது நீரால் அல்லது கொதிக்கும் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தால் பாதிக்கப்படுவதில்லை; ஆனல் நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்ஸி ஜனேற்ற மடைகிறது.

இவ்வுலோகம் மிகுதியான உலர் குளோரினுல் சூடேற்றப் படும்போது கரும் பழுப்புநிற டெட்ரா-குளோரைடு உண்டா கிறது. இவ்வுலோகம் அமிலங்களால் எளிதில் பாதிக்கப் படுவதில்லை; அடர் நைட்ரிக் அமிலம், ராஜத்திராவகம் போன்ற ஆக்ஸிஜனேற்றிகளில் கரைகிறது. ஹைட்ரோ-ஃபுளோரிக் அமிலத்துடன் வினைப்பட்டு ஹைட்ரஜன் வெளியிடுவதுடன் பச்சைநிறக் கரைசலையும் தருகிறது. குளோரிக், பெர்குளோரிக், புரோமிக் அமிலங்களுடன் வினைபுரியும்போது வெனேடிக் அமிலம் உண்டாகிறது.

9-17. பயன்கள்

வெனேடியத்தின் முக்கிய பயன் அது இரும்பு, எஃகு தொழில் துறையில் பயன்படுவதாகும். ஃபெர்ரோ வெனேடியம் கலவை மாசு நீக்கியாகவும் (Scavenger) வலிவூட்டும் கரணியாகவும் செயல்படுகிறது. எஃகுடன் மிகக் குறைந்த அளவுகளில் (0·1—0·2%) வெனேடியத்தைச் சேர்த்தால் விரும்பத்தக்க விளைவுகள் உண்டாக்குகிறது. வெனேடியம் எஃகு மிக அதிகமான வலிவுடையது; இழுவிசைத் திறன் கொண்டது; அதிர்ச்சிகளைத் தாங்க-வல்லது. இச் சிறந்த பண்புகளால் இது வானவூர்திகள், கார்கள் போன்றவற்றின் எஞ்சின்களைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

டைட்டேனியம், காப்பர், நிக்கல், அலுமினியம் ஆகிய வற்றுடனுன இவ்வுலோகக் கலவைகள் உயர்வெப்ப வேலைகளில் பயன்படுகின்றன. வெனேடியத்துடன் கோபால்ட், அயர்ன் ஆகியவை சேர்ந்த ஓர் உலோகக் கலவை நியூயார்க்கிலுள்ள டெலி ஃபோன் நிறுவனத்தாரால் அண்மையில் (1964) கண்டுபிடிக்கப் பட்டுள்ளது. இக்கலவை (''Remendur''-என்ற பெயருடையது) மிக உயர்ந்த காந்த இயல்பும், கம்பியாக நீட்டப்படும் தன்மையும் கொண்டது. இதனை மயிரிழை அளவுள்ளத் தகடுகளாக அல்லது நாடாவாக ஆக்கி சிலவகை சுவிட்சுகளில் பயன்படுத்துகிருர்கள்.

வெனேடியம், டைட்டேனியம், அலுமினியம், அயர்ன் ஆகிய வை சேர்ந்த உலோகக் கலவைகள் (grinal alloys) கடினமாக்கப் பட்ட பாகங்களைத் தயாரிக்க உதவுகின்றன. பாறைகளை நொறுக்கும் எந்திரங்களிலும், பாதுகாப்பிற்குப் பயன்படும் கவசத் தகடுகளிலும் குரோமிய-வெனேடிய எஃகுகள் பயன்படுகின்றன.

வெனேடியம் பென்டாக்ஸைடு ஆக்ஸிஜனேற்ற வினைகளில் சிறந்த வேகமாற்றியாக பயன்படுகிறது. சல்ஃபியூரிக் அமிலம் தயாரிக்கும் தொடுமுறை, ஈத்தைல் ஆல்கஹால் அசெட்டாடில் ஹைடாகவும், ஆந்த்ரசீனை ஆந்த்ர-க்வினோன் ஆகவும் மாற்றும் ஆக்ஸிஜனேற்ற வினைகள் போன்ற பலவற்றிலும் இது பயன் படுகிறது.

வெனேடியச் சேர்மங்கள் பலநிறங்கள் கொண்டவை; எனவே இவை எழுதும் மை (ink), பெயிண்ட், வார்னீஷ் ஆகியவைகளைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகின்றன. மை செய்யும் தொழிலில் எளிதாக ஓடும், விரைவில் உலரும் (free flowing and quick drying) குறியீட்டு மைகள் (marking inks), அழியாத மைகள் (indelible inks), ஆகிய வற்றைத் தயாரிப்பதில் அம்மோனியம் வெனேடேட் பயனாகிறது.

சாயத் தொழிலில் அனிலின் ஹைட்ரோ-குளோரைடு, பொட்டாசியம் குளோரேட் ஆகியவை சேர்ந்த கலவையுடன் வெனேடியம் உப்புக்கள் சேர்க்கப் படுகின்றன; அனிலின் சாயங்கள் பல்வேறு வண்ணங்களைத் தயாரிக்க உதவுகின்றன. வெனேடியம் சேர்மங்கள் பருத்தி ஆடைகளுக்குச் சாயமேற்றும் நிறம் ஊன்றியாகவும், தோலுக்குச் சாயமேற்றவும் பயன் படுகின்றன. கண்ணாடியுடன் இச்சேர்மங்களைத் தக்க அளவுகளில் சேர்த்து கண்கூசாமல் இருக்கச் செய்யும் மூக்குக் கண்ணாடிகளைத் தயாரிக்கிறார்கள்.

மருத்துவத் துறையில் காயங்களைக் கழுவும் நச்சுக் கொல்லி யாகச் சில வெனேடியச் சேர்மங்கள் பயன்படுகின்றன.

9-18. வெனேடியத்தின் சேர்மங்கள்

வெனேடியம் 2,3,4,5 ஆகிய இணைதிறன்களைக் கொண்டு விளங்குகிறது. வெனேடியச் சேர்மங்கள் கீழ்க்காணும் நான்கு தொடர்கள் உள்ளன.

(1) வெனேடியம் (II) சேர்மங்கள்; (வெனேடஸ் சேர்மங்கள்): எளிய வெனேடியம் (II) உப்புக்களான VO, VS, VCl_2, VSO_4. $7H_2O$ ஆகியவைகளும், அணைவுச்சேர்ம அயனிகளான

$[V(CN)_6]^{4-}$, $[V(H_2O)_6]^{2+}$ ஆகியவைகளும் இப்பிரிவில் அடங்கும். இச்சேர்மங்களிலும் அயனிகளிலும் வெனேடியம் அயனியின் அணைப்பு எண் 6 ஆகும். V^{II} நிலையில் வெனேடியம் அணு தனது இரண்டு 4 s எலெக்ட்ரான்களை இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்களாகப் பயன் படுத்துகிறது.

(2) வெனேடியம் (III) சேர்மங்கள்: VX_3 என்ற வகையைச் சேர்ந்த உப்புக்களும், இவற்றிற்குரிய அணைவுச் சேர்மங்களும் உள்ளன. வெனேடியம் (III) உப்புக்களில் நிலையானவை சல்ஃபேட்டும், $V_2(SO_4)_3$, அதிலிருந்து பெறப்பட்ட சல்ஃபேட்டோ வெனேடிக் (III) அமிலமும், $HV(SO_4)_2$, ஆகும்.

(3) வெனேடியம் (IV) சேர்மங்கள்: நான்கு இணைதிறனுடைய வெனேடியத்தின் ஆக்ஸைடு அமிலங்களுடனும் காரங்களுடனும் உப்புக்களை உண்டாக்க வல்லது காரங்களுடன் உண்டாக்கும் சேர்மங்கள் ஹைப்போ-வெனேடேட்டுகள் எனப்படும். வெனேடியம் டை-யாக்ஸைடை அடிப்படை உறுப்பாகக் கொண்ட நீரியக் கரைசலிலிருந்து வெனடைல் உப்புக்கள், $[VO]X_2$, உண்டாகின்றன. [X-என்பது ஓரிணை திறனுடைய அமில உறுப்பு], இவற்றின் கரைசல்களில் வெனேடைல் $[VO]^{2+}$ நீலநிற அயனியாக உள்ளது; இவைகளிலிருந்து பெறப்படும் அமில உப்புக்கள் ஆக்ஸோவேனடேட்டுகள் (IV) எனப்படும். ஏனைய வெனேடியம் (IV) சேர்மங்களாவன: டெட்ரா-குளோரைடு VCl_4, டெட்ரா-ஃபுளூரைடு, VF_4. சல்ஃபேட்டோ வெனடிக் (IV) அமிலத்தின், $H_2[(VO_2)(SO_4)_3]$, கார உப்புக்கள் சூடேற்றப்படும்போது வெனேடியம் (III), வெனேடியம் (V) சேர்மங்களாகச் சிதைவுறுகின்றன.

(4) வெனேடியம் சேர்மங்கள் (V) சேர்மங்கள்: வெனேடியம் பெண்டாக்ஸைடு, V_2O_5, ஓர் அமில ஆக்ஸைடாகும். இதிலிருந்து பெறப்படும் உப்புக்கள் வெனேடட்டுகள் எனப்படும். இவற்றில் எளிய உப்பான ஆர்த்தோ-வெனடேட்டின் வாய்பாடு $M_3^I[VO_4]$ ஆகும். இவை ஆர்த்தோ பாஸ்ஃபாரிக் அமிலத்தின் வாய்பாடுகளை ஒத்துள்ளன.

இவ்வகைச் சேர்மங்களில் வெனேடியம் அணுக்கள் மிக உயர்ந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில் உள்ளன. எல்லா 3 d–, 4 s–எலெக்ட்ரான்களும் இணைதிறன் எலெக்ட்ரான்களாகும். இந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில் வெனேடியம் அணுவின் அணைப்பு எண் 4, 5, 6 அல்லது 7 ஆக இருக்கலாம்.

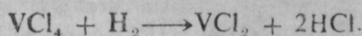
9-19. வெனேடியம் (II) சேர்மங்கள்

வெனேடியம் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளில் மிகக் குறைந்த நிலைத்தன்மையுடையது V^{II} ஆகும்.

(i) வெனேடியம் மோனுக்ஸைடு VO: இதனை வெனேடியம் ஆக்ஸி டிரை-குளோரைடு, $VOCl_3$, அல்லது வெனேடியம் பென்டாக்ஸைடை ஒடுக்கிப் பெறலாம்; (V_2O_5 ஹைட்ரஜனில் 1500°க்குச் சூடேற்றப்படுகிறது) மோனுக்ஸைடு கறுப்பு நிறத் தூளாகக் கிடைக்கிறது; இது நீரில் கரையாது; இறுக்கமான நிலையில் உலோகத்திற்குரிய பளபளப்பு கொண்டது; நல்ல மின் கடத்து திறனுடையது. இது காரத் தன்மையுடைய பொருளாதலால் அமிலங்களில் கரைந்து வெனேடியம் (II) உப்புக்களைத் தருகிறது. இந்த ஆக்ஸைடு பாறை உப்பு வகையைச் சேர்ந்த படிகக் கூட்டமைப்பு உடையது. இது உயர் வெப்ப நிலைகளில் மட்டுமே நிலையானது.

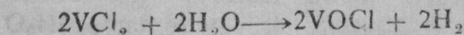
(ii) வெனேடியம் (II) ஹைட்ராக்ஸைடு $V(OH)_2$: வெனேடியம் (II) உப்புக் கரைசல்களுடன் காரத்தைச் சேர்க்கும்போது இந்த ஹைட்ராக்ஸைடு பழுப்புநிற வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையும் இயல்பால் இதனைத் தயாரிக்க முடிவதில்லை.

(iii) வெனேடியம் (II) குளோரைடு (வெனேடியம் டை-குளோரைடு) VCl_2 : செஞ்சூடான குழாயின் வழியே வெனேடியம் டெட்ரா குளோரைடும் ஹைட்ரஜனும் சேர்ந்த கலவைச் செலுத்தும்போது இச்சேர்மம் உண்டாகிறது :



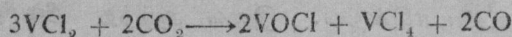
$$VCl_4 + H_2 \longrightarrow VCl_2 + 2HCl.$$

இது பச்சை நிறமுடையது, நீர் உறிஞ்சும் இயல்புடையது. இது நீரில் கரையும்போது முதலில் ஊதா நிறமாகவும், ஈரிணை திறன் வெனேடியம் மூவிணை திறனுடையதாக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைவதால் பச்சை நிறமுடையதாகவும் மாறுகிறது.



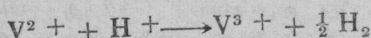
$$2VCl_2 + 2H_2O \longrightarrow 2VOCl + 2H_2$$

வெனேடியம் (II) குளோரைடு ஆல்கஹாலில் நீல நிறத்துடனும் ஈதரில் பச்சை கலந்த மஞ்சள் நிறத்துடனும் கரைகிறது. வெனேடியம் டை-குளோரைடு திறன்மிக்க ஒடுக்கியாகும்; செஞ்சூட்டில் இது கார்பன் டை யாக்ஸைடை ஒடுக்குகிறது:



$$3VCl_2 + 2CO_2 \longrightarrow 2VOCl + VCl_4 + 2CO$$

(iv) வெனேடியம் (II) சல்ஃபேட், $VSO_4 \cdot 7H_2O$: சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தில் கரைந்துள்ள வெனேடியம் (V) உப்புக்களின் கரைசல்களை ஸிங்க். சோடியம்-ரசக்கலவை மற்றும் ஏனைய உலோகங்களைக் கொண்டு ஒடுக்கினால் இச் சேர்மம் உண்டாகிறது. அல்லது சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தில் கரைந்துள்ள வெனேடியம் பெண்டாக்ஸைடு (சல்ஃபர் டை யாக்ஸைடு முன்னிலையில்) மெர்க்குரி எதிர்மின் முனையில் மின் ஒடுக்குதல் (cathodic reduction) மூலமும் இதனைத் தயாரிக்கலாம். இது நீரில் கரைந்து முதலில் ஊதாநிறக் கரைசலைக் கொடுக்கிறது; ஆனால் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடையும் இயல்பு ஓங்கியிருப்பதால் படிப்படியாக நீரையே சிதைக்கிறது; விளைவாக V^{3+} அயனியுடைய பச்சைநிறக் கரைசல் உண்டாகிறது:



$$V^{2+} + H^{+} \longrightarrow V^{3+} + \tfrac{1}{2} H_2$$

பின்னர் இது சிவப்பு கலந்த ஊதா நிறப் படிகங்களைத் ($VSO_4 \cdot 7H_2O$) தருகிறது. இது $M^{II} SO_4 \cdot 7H_2O$ வகையைச் சார்ந்த ஏனைய சல்ஃபேட்டுகளுடன் சேர்த்து கலவைப் படிகங்களை உண்டாக்கும். இச் சல்ஃபேட், ($VSO_4 . 7H_2O$), Cr^{II}, Fe^{II} சேர்மங்களுடன் ஒத்த வடிவமைப்புடையது.

(v) வெனேடியம் (II) ஐக் கொண்டுள்ள அணைவுச் சேர்மங்கள்: சல்ஃபேட்டோ வெனடேட்டுகள் (II) வேனேடியம் (II) சல்ஃபேட், காரசல்ஃபேட்டுகளுடன் கூடி $VSO_4 . M^{I}_{2}SO_4 . 6H_2O$ என்னும் இரட்டை உப்புக்களை எளிதில் தருகிறது. இவை நீரில் மிகச் சிறிதளவே கரையும். எளிய வெனேடியம் (II) சல்ஃபேட்டை விட நிலையானதாக இருந்தாலும் இவைகளும் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைகின்றன. $[V, 6H_2O]\ SO_4 . H_2O$ ஊதா நிறப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது.

பொட்டாசியம் ஹெக்ஸா-சயனோ வெனடேட் (II) வெனேடியம் (II) உப்புக் கரைசலை மிகுதியான பொட்டாசியம் சயனைடுடன் வினைப்படுத்தி ஆல்கஹாலைச் சேர்க்கும்போது இச் சேர்மம் பொட்டாசியம் வெனடோ சயனைடு, $K_4\ [V\ (CN)_6]$, $3H_2O$, பழுப்பு கலந்த மஞ்சள் நிறப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. ஈரிணை-திறனுடைய உலோகங்களுடன் இச் சேர்மம் வீழ்படிவுகளை உண்டாக்குகிறது.

நடு நிலையான அசெட்டைல் அசெட்டோன் அணைவுச் சேர்மங்களும் உண்டாகின்றன. இவை ஆழ்ந்த நீல நிறங்

கொண்ட படிகங்களாகும். இவை திறன்கொண்ட ஒடுக்கி களாகும்.

9–20. வெனேடியம் (III) சேர்மங்கள்

(i) வெனேடியம் (III) ஆக்ஸைடு, V_2O_3: உயர் வெப்ப நிலை களில் வெனேடியம் பென்டாக்ஸைடை ஹைட்ரஜன் கொண்டு ஒடுக்கினால் டிரை-யாக்ஸைடு கிடைக்கிறது. இது கறுப்பு நிறத் தூள்; பளபளப்பானது; அதிக வெப்பந்தாங்க வல்லது: உருகாதது. இது கோரண்டம் (corundum) அமைப்புடையது. இது நீரில் சிறிதளவு கரையும்; பச்சை நிறக்கரைசல் கிடைக்கிறது. V_2O_3-ஹைட்ரஜனேற்ற வினைகளுக்கு மிகச் சிறந்த வேகமாற்றி யாகப் பயன்படுகிறது.

(ii) வெனேடியம் (III) ஹைட்ராக்ஸைடு, $V(OH)_3$; வெனே டியம் (III) உப்புக்கரைசல்களுடன் காரத்தை அல்லது அம்மோனி யாவைச் சேர்க்கும்பொழுது இது பச்சை நிறங்கொண்ட மெல்லி ழைத் திரளான (flocculent) வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இச் சேர்மம் ஆக்ஸிஜனை விரைவாக உறிஞ்சுகிறது. இது காரத் தன்மையுடையது

(iii) வெனேடியம் (III) குளோரைடு, VCl_3: வெனேடியம் டெட்ரா-குளோரைடு வெப்பச் சிதைவுறும்போது டிரை-குளோ ரைடு உண்டாகிறது. இது எளிதில் ஆவியாகாதச் சேர்மம். இதனைக் காற்றில் சூடேற்றும்போது ஆக்ஸி-குளோரைடும் பென் டாக்ஸைடும் உண்டாகின்றன. டிரை-குளோரைடை ஹைட் ரோக்குளோரிக் அமிலங் கலந்த நீரில் கரைத்தால் பச்சை நிறக் கரைசல் உண்டாகிறது. கரைசலை ஆவியாக்கினால் பச்சை நிறப் படிகங்கள், $VCl_3.6H_2O$ அல்லது $(V, 6H_2O)Cl_3$, படிகின்றன. வெனேடியம் (III) குளோரைடு கரிம ஹைட்ராக்ஸி அமிலக் கரைசல்களுடன் ஆழ்ந்த நிறங்களைத் தோற்றுவிக்கிறது. எ-டு சாலிசைலிக் அமிலத்துடன் ஊதாநிறம் உண்டாக்கும்.

(iv) டிரை-புரோமைடு, VBr_3; இதனை வெனேடியம் பென் டாக்ஸைடுடன் கார்பன் சேர்ந்த கலவையின் மீது செஞ்சூட்டு வெப்பநிலையில் புரோமினைச் செலுத்தி தயாரிக்கலாம். இது குளோரைடைவிடக் குறைந்த நிலைத்தன்மை உடையது. இது கருஞ்சாம்பல் நிறமுடைய படிக உருவமற்ற திண்மமாகும். இதுவும் நீரேறிய படிகங்களை $VBr_3.6H_2O$, தரும்.

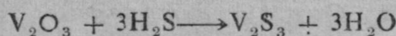
(v) டிரை-அயோடைடு, VI_3: தனிமங்களின் நேரடிச் சேர்க்கை யால் (150°-க்கு மேல்) உண்டாகிறது. இது கரும்பழுப்பு நிற

முடைய படிகத் தூளாகும். இது நீரில் மிகச் சிறிதளவே கரையும்; தனி ஆல்ஹாலில் சற்று அதிகமாகக் கரையும் 280°க்குச் சூடேற்றினுல் இது VI_2 ஆகவும் I_2 ஆகவும் சிதைவுறுகிறது.

(vi) வெனேடியம் (III) ஃபுளுரைடு அல்லது ஃபுளுவே வெனடேட்டுகள்: ஹைட்ரோ ஃளூரிக் அமிலத்தில் வெனேடியம் (III) ஹைட்ராக்ஸைடின் கரைசலே அடர்வாக்கினுல் VF_3 $3H_2O$ என்னும் அமைப்பு கொண்ட பச்சை நிறச் சாய்சதுர படிகங்கள் கிடைக்கின்றன. இந்த ஃபுளூரைடு, இரட்டை உப்புக்களே உண்டாக்கும் தன்மை உடையது. மூன்று இணைதிறன் கொண்ட வெனேடியத்தின் இரட்டை ஃபுளூரைடுகள் $M^I_2 VF_5$ என்னும் அமைப்பு கொண்டவை. ஈரிணைதிறனுடைய உலோகங்களுடன் கிடைக்கும் இரட்டை ஃபுளூரைடுகளில் ஏழு படிக நீர் மூலக்கூறுகள் இருக்கும்; அவற்றின் அமைப்பு $[M^{II}(H_2O)_6]$ $[VF_5(H_2O)]$

(vii) வெனேடியம் (III) சல்ஃபேட்: சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தில் கரையாத வெனேடியம் பெண்டாக்ஸைடின் கரைசலே மின் ஒடுக்கத்திற்கு ஆளாக்கும்போது பச்சைநிறக் கரைசல் கிடைக்கும் இதிலிருந்து பச்சை நிறமுடைய, பட்டுப்போன்ற பளபளப்புடைய ஊசி வடிவப் படிகங்கள் கிடைக்கின்றன; இவற்றின் அமைப்பு $V_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 12H_2O$ ஆகும். இதனை 180°-ல் கவனமாகச் சூடேற்றும்போது நடுநிலை சல்ஃபேட்டாக, $V_2(SO_4)_3$ மாறுகிறது; இது மஞ்சள்நிறத் தூளாகும்; நீர், ஆல்கஹால், ஈதர் ஆகிய வற்றில் கரையாது; முதலில் கூறப்பட்ட சேர்மம் சல்ஃபேட்டோ வெனடிக் (III) அமிலம், $H[V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$, எனலாம். இதிலிருந்து பச்சை நிற அம்மோனியம் டை-சல்ஃபேட்டோ வெனடேட் (III), $NH_4[V(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$, கிடைக்கிறது. படிகாரம் வகையைச் சேர்ந்த பலவித சேர்மங்களேயும், $M^IV(SO_4)_2$ $12H_2O$, தயாரிக்கலாம்.

(viii) வெனேடியம் (III) சல்ஃபைடு, V_2S_3: செஞ்சூட்டு நிலையி லுள்ள வெனேடியம் (III) ஆக்ஸைடு மீது ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைச் செலுத்தும்போது இச்சேர்மம் உண்டாகிறது.



$$V_2O_3 + 3H_2S \longrightarrow V_2S_3 + 3H_2O$$

வெனேடியம் பென்டாக்ஸைடை 700°-ல் கார்பன்டை-சல்ஃபைடு ஆவியுடன் சூடேற்றியும் இதனைப் பெறலாம். இது சாம்பல் நிறங் கலந்த கறுப்பு நிறப் பொருள். இயற்கையில் காணப்படும் வெனேடியம் சல்ஃபைடு தாதுவான பாட்ரோனைட்டில் இந்த வெனேடியம் செஸ்க்யூ ஆக்ஸைடை விட

வெனேடியம் டிரை-ஹாலைடுகள்

எண்	பண்புகள்	VF_3	VCl_3	VBr_3	VI_3
1.	தோற்றப் பொழிவு	பச்சைக்கலந்த பஞ்சள் நிறத் திண்மம்	வெளிர் சிவப்பு நிறத் திண்மம்	கருஞ் சிவப்பு நிறத் திண்மம்	ஆழ்ந்த பச்சை நிறத் திண்மம்
2.	கரை திறன்	நீரில் அநேகமாகக் கரைவதில்லை கரிமக் கரைப்பான்களில் கரையாது	மிக்கநீர் உறிஞ்சும் தன்மையுடையது நீரில்எளிதில் கரைந்து, நீராற் சிதைவுறும் கரிமக் கரைப்பான்களில் (ஆக்ஸிஜன் அணுவை வழங்கிகளாகக்கொண்டவை) கரையும்	VCl_3-ஐப் போன்றது	VCl_3-ஐப் போன்றது
3.	ஒடுக்கும் வினை		700°-ல் CO_2-ஐ CO ஆக ஒடுக்குகிறது		130°-ல் காற்றினால் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையும் Cl_2 உடன் VCl_4, ICl_3 உண்டாகிறது
4.	சரிவிகிதச் சிதைவு	800° வரை நிலையானது	செஞ்சூட்டில் VCl_2, VCl_4 ஆக சிதைவடைதல்	சரிவிகிதச்சிதைவு அடைவதில்லை	280°-ல் VI_2, I_2 ஆகச் சிதைவுறும்
5.	ஏனைய வினைகள்	500°-ல் ஹைட்ரஜனால் உலோகமாக ஒடுக்கப் படுகிறது	NH_3-திரவத்துடன் $[V(NH_3)_6]Cl_3$-யும் NH_3 வாயுவுடன் $VN + NH_4Cl$-உம் கிடைக்கிறது		

அதிகமான அளவு சல்ஃபர் அடங்கியுள்ளது. பாட்ரோனைட்டை ஒத்த சல்ஃபைடை அநேகமாக VS_4 என்னும் அமைப்புடைய சேர்மத்தை ஆய்வுக் கூடத்தில் தயாரிக்க முடியும் [Klemm, 1936].

அணைவுச் சேர்மங்கள், நடுநிலை அணைவுச் சேர்மங்கள்: இவற்றில் $V, 3H_2O, F_3]$ டை-கீட்டோன் அணைவுச் சேர்மங்கள், VA_3, ஆகியவை அடங்கும்.

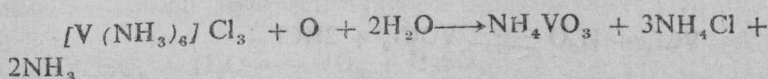
வெனேடியம் டிரை-குளோரைடை சோடியம் கார்பனேட் முன்னிலையில் β-டை-கீட்டோனுடன் வினைப்படுத்தினால் டிரை அசெட்டைல் அசெட்டோன் பெறுதிகள் கிடைக்கின்றன. இவை நீரில் கரைவதில்லை; ஆனால் குளோரோஃபார்ம், பென்ஸீன் ஆகியவற்றில் எளிதில் கரையும்.

$[V,3H_2O,F_3]^{\circ}$ என்பது பச்சை நிறத் திண்மமாகும். V_2O_3-ஐ ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலத்தில் கரைத்து இதனைப் பெறலாம். இது நீரில் சிறிதளவு கரையும்.

நேர் அயனி அணைவுச் சேர்மங்கள் (Anionic Complexes): வெனேடியம் டிரை-குளோரைடு பொட்டாசியம் சயனைடு கரைசல்கள் சேர்ந்த கலவையுடன் ஆல்கஹாலைச் சேர்க்கும்போது பொட்டாசியம் ஹெக்ஸா-சயனோ வெனடேட் (III), $K_3[V(CN)_6]$, உண்டாகிறது. இது நீரில் எளிதில் கரையும். இதன் நீரிய கரைசல் V^{3+} அயனிகளைக் கொண்ட கரைசல்களைப் போல பச்சை நிறம் கொண்டிராமல் ஒயின் சிவப்பு நிறத்தைப் பெற்றுள்ளது; இதற்கு $[V(CN)_6]^{3-}$, அயனிகளே காரணம் எனலாம். வெனேடியம் (III) ஹெக்ஸா-சயனோ அயனியைத் தவிர டிரை-ஆக்ஸலேட்டோ அயனி $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$, ஹெக்ஸா-தயோ சயனட்டோ அயனி $[V(NCS)_6]^{3-}$ ஆகிய நேர் அயனி களையும் உண்டாக்குகிறது.

எதிர்-அயனி அணைவுச் சேர்மங்கள் (Cationic Complexes): வெனேடியம் டிரை-குளோரைடு அல்லது டிரை-நைட்ரேட் நீரியக் கரைசல்களிலிருந்து படிகமாகும்போது $[V, 6H_2O]^{3+}$ எதிர் அயனி கிடைக்கிறது. $[V(NH_3)_6]Cl_3$, $[V(NH_3)_6]Br_3$ ஆகியவை நீரற்ற வெனேடியம் டிரை குளோரைடு அல்லது டிரை-புரோமைடுடன் அம்மோனியாக திரவத்தைச் சேர்த்து, மிகுதியானவற்றை ஆவியாக்கி தயாரிக்கப்படுகின்றன. $[V(NH_3)_6Cl_3]$ ஒரு செம்

பழுப்பு நிறத் திண்மமாகும்; ஈரக் காற்றினுல் அது ஆக்ஸி ஜனேற்ற மடைகிறது:



$$[V(NH_3)_6]Cl_3 + O + 2H_2O \longrightarrow NH_4VO_3 + 3NH_4Cl + 2NH_3$$

இது நீர், ஆல்கஹால், ஈதர் ஆகியவற்றில் கரைவதில்லை. நீர்த்த HCl-உடன் இது பச்சை நிறக் கரைசலாக மாறுகிறது; இக் கரைசல் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைந்து நீலநிறமாக மாறும்.

வெனேடியம் டிரை-குளோரைடு அல்க்கைல் அமீன்களுடனும் யூரியாவுடனும் அணைவுச் சேர்மங்களைத் தருகிறது.

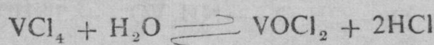
9-21 வெனேடியம் (IV) சேர்மங்கள்:

சாதாரண சூழ்நிலைகளில் வெனேடியத்தின் இந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை நிலையானவை ஆகும். V^{III}-மூலக்கூறு ஆக்ஸிஜனுல் V^{IV}-ஆக ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைகிறது. V^{V}-ஐ வீரியங் குறைந்த ஒடுக்கிகளைக் கொண்டே V^{VI}-ஆக ஒடுக்க முடியும்.

(i) வெனேடியம் **(IV)** ஆக்ஸைடு, வெனேடியம் டை யாக்ஸைடு VO_2 : வெனேடியம் பென்டாக்ஸைடைத் தீவிரமில்லாத ஒடுக்கத்திற்கு ஆளாக்கினுல் (ஆக்ஸாலிக் அமிலத்துடன் உருக்கினுலே) வெனேடியம் டை யாக்ஸைடு உண்டாகிறது. இது கறுநீலப் படிகங்களாகும். இது ஈரியல்புடையது; அமிலங்களிலும், காரங்களிலும் எளிதில் கரைகிறது. வீரியக் காரக் கரைசல்களில் வெனடேட் (IV) அயனிகள், VO_4^{4-} உள்ளன. பல்வேறு வெனடேட் (IV) சேர்மங்கள் (ஹைப்போ வெனடேட்டுகள்) தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன. VO_2-ஐ காரமண் ஆக்ஸைடுகளுடன் வெற்றிடத்தில் சூடேற்றி இவற்றைத் தயாரிக்கலாம். இவற்றின் வகைகளாவன: $M^{II}VO_3$; $M_2^{II}VO_4$; $M_3^{II}VO_5$.

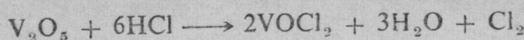
(ii) வெனேடியம் **(IV)** குளோரைடு வெனேடியம் டெட்ரா குளோரைடு, VCl_4: 180°-க்குச் சூடேற்றப்பட்ட வெனேடிய உலோகத்தூள் மீது குளோரினைச் செலுத்தி இதனை எளிதில் தயாரிக்கலாம். இது கறும்பழுப்பு நிற நீர்மமாகும். (கொதிநிலை **154°**) கொதிநிலைக்கு மேல் இது விரைவாகச் சிதைவுற்று திண்ம வெனேடியம் டிரை-குளோரைடையும் குளோரினையும் தருகிறது.

இது நீராற் சிதைவுற்று வெனடைல் டை-குளோரைடு வெனேடியம் (IV) ஆக்ஸி குளோரைடு உண்டாகிறது.



$$VCl_4 + H_2O \rightleftharpoons VOCl_2 + 2HCl$$

வெனடைல் குளோரைடு, $VOCl_2$: வெனேடியம் பென்டாக்ஸைடை அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்து இதனைத் தயாரிக்கலாம்.



$$V_2O_5 + 6HCl \longrightarrow 2VOCl_2 + 3H_2O + Cl_2$$

வெனடைல் டை குளோரைடு புல் பச்சை நிறமுடையது; நீர் உறிஞ்சும் தன்மையுடையது. இதன் நீரியக் கரைசல்கள் நீலம் அல்லது பழுப்பு நிறம் கொண்டுள்ளன.

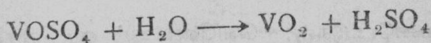
வெனேடியம் டை புரோமைடு, $VOBr_2$ தன் இயல்புகளில் டை குளோரைடை ஒத்துள்ளது. இது வெளிர் மஞ்சள் தூளாகும். 330°-ல் சிதைவுடன் பதங்கமாகிறது.

(iii) வெனேடியம் (IV) ஃபுளூரைடு (வெனேடியம்) டெட்ரா-ஃபுளூரைடு: வெனேடியம் டெட்ரா-குளோரைடை நீரற்ற ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலத்துடன் நீண்ட நேரம் கொதிக்க வைத்தால் பழுப்பு கலந்த மஞ்சள் நிறத்தூளாக இச்சேர்மம் கிடைக்கிறது. 300°-க்கு மேல் இதனைச் சூடேற்றி நைட்ரஜனைச் செலுத்தும்போது இது டிரை-ஃபுளூரைடாகவும் சமவீதச் சிதைவடைகிறது. மற்ற ஃபுளூரைடுகளின் முன்னிலையில் கரைசல்களிலிருந்து இரட்டை உப்புக்கள் [ஆக்ஸோ-ஃபுளூரோ வெனடேட்டுகள் (IV)] படிகங்களாகக் கிடைக்கின்றன. இவை $M_2^I[VOF_4.H_2O]$ வகையைச் சேர்ந்தவை. (எ-டு) $(NH_4)_2[VOF_4 \cdot H_2O]$

வெனடைல் டை-ஃபுளூரைடு, VOF_2: பதங்கமாகாத மஞ்சள் நிறத் தூளாகும். இது எந்தக் கரைப்பானிலும் கரையாது. $VOBr_2$-ஐ ஹைட்ரஜன்-ஃபுளூரைடில் செஞ்சூட்டு நிலைக்குச் சூடேற்றினால் இச் சேர்மம் உண்டாகிறது.

(iv) வெனடைல் சல்ஃபேட், $VOSO_4$: அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலக் கரைசலிலுள்ள வெனேடியம் பென்டாக்ஸைடை சல்ஃபர் டை-யாக்ஸைடு கொண்டு ஒடுக்கினால் நீல நிறமுடைய அமில வெனடைல் சல்ஃபேட் $2VOSO_4.H_2SO_4$ கிடைக்கிறது. இச்சேர்மத்தை 260°–ல் அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து சூடேற்றினால் நீரற்ற வெனடைல் சல்ஃபேட், $VOSO_4$ கிடைக்கிறது. இது நீரில் கரையாதது. நீரில் கரையும் மற்றொரு வடிவிலும் இச்

சேர்மம் உள்ளது. வெனடைல் சல்ஃபேட் நீரியக்கரைசலை நீண்ட நேரம் வைத்திருந்தால் நீராற் சிதைவுற்று பச்சைநிற வெனேடியம் டை-யாக்ஸைடு படிகிறது.



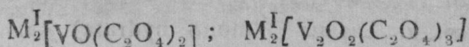
$$VOSO_4 + H_2O \longrightarrow VO_2 + H_2SO_4$$

மிகுதியான சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தைக் கொண்டுள்ள கரைசல் களை ஆவியாக்கினல் நீலநிற அமில வெனடைல் சல்ஃபேட் கிடைக் கிறது. இதிலுள்ள படிகநீரின் அளவு வெப்பநிலைக்கேற்ப மாறு படும்; [100° வரை 5நீர் மூலக்கூறுடைய படிகஉப்பும், 120°-ல் 3மூலக்கூறு நீருடைய உப்பும், 150°-ல் 2-மூலக்கூறு நீருடைய உப்பும், 175°-ல் ½ நீர் மூலக்கூறுடைய உப்பும் படிகங்களாகக் கிடைக்கும். 190°-ல் வெளிப்படுவது நீரற்ற உப்பாகும்].

அமில வெனடைல் சல்ஃபேட்டிலிருந்து நீலநிற $K_2SO_4.2VOSO_4$ போன்ற இரட்டை உப்புக்கள் பெறப்படுகின்றன. வணிகத்துறையில் பயன்படும் உப்பான $VOSO_4.2H_2O$ நீரில் கரையும். இக் கரைசலில் வீரியங்குறைந்த சல்ஃபேட்டோ அணைவுச் சேர்மம் $[VO(H_2O)_4OSO_3H]^+$ அடங்கியிருக்கலாம். இதனுடன் காரத்தைச் சேர்த்தால் மஞ்சள்நிற. $VO(OH)_2$ கிடைக் கிறது. இது பெர் குளோரிக் அமிலத்திலும் ஏனைய அமிலங் களிலும் கரைந்து நீலநிற அயனியைக் $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ கொடுக் கிறது.

V^{VI} சேர்மங்களைக் கொதிக்கும் அடர் சல்ஃபியூரிக் அமில மானது V^{V} சேர்மங்களாக மாற்றுகிறது. சல்ஃபர் டை-யாக்ஸை டையும் வெளியிடுகிறது. வெனேடியம் பென்டாக்ஸைடைக் கொதிக்கும் அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் சூடேற்றினல் V^{IV} உப்பாக மாற்றப்படுவதுடன் ஆக்ஸிஜனும் வெளியிடப்படுகிறது.

(v) ஆக்ஸலேட்டோ வெனடேட்டுகள் (IV) : இவை வெனே டியம் பென்டாக்ஸைடை ஆக்ஸாலிக் அமிலத்துடன் வினைப் படுத்தும்போது கிடைக்கின்றன. இவற்றில் இரண்டு வகைகள் உள்ளன.



$$M^{I}_2[VO(C_2O_4)_2] \; ; \quad M^{I}_2[V_2O_2(C_2O_4)_3]$$

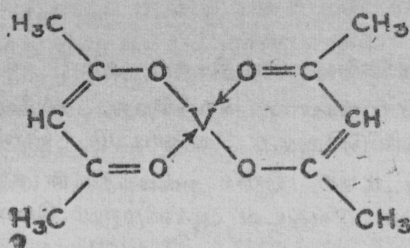
இவை நீலம் அல்லது பச்சை கலந்த நீலநிறமுடையவை $(NH_4)_2[VO(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ என்னும் அணைவுச் சேர்மம் அம்மோனியம் மெட்டா-வெனடேட், NH_4VO_3, கரைசலை அம்மோனியம் ஆக்ஸலேட்டுடன் கொதிக்க வைக்கும்போது நீல

நிறப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. நடுநிலை ஆக்ஸலேட்டோ அணுவுச்சேர்மங்களாவன: $VO(C_2O_4).2H_2O$; $VO(C_2O_4)\,4H_2O$ முதலியவைத் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன.

(vi) ஹைப்போ-வெனடேட்டுகள்: வெனேடியம் டை-யாக்ஸைடைக் கடுங்காரங்களுடன் கரைத்து, கரைசல்களை அடர்வாக்கும் போது ஹைப்போ வெனடேட்டுகள் என்னும் உப்புக்கள் உண்டாகின்றன. இவை $M^{I}_{2}[V_4O_9].7H_2O$ என்னும் வகையின்பாற்படும்.

(vii) தயோ வெனடேட்டுகள் (VI): கார ஹைப்போ வெனடேட்டுக் கரைசல்களுடன் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடை வினைப் படுத்தினால் கரையும் தன்மையுடைய தயோ ஹைப்போ வெனடேட்டுகள் [தயோ வெனடேட்டுகள் (IV)] உண்டாகின்றன. இவற்றின் கரைசல்களுடன் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் முதலில் கறுப்புநிற வீழ்படிவு கிடைக்கிறது; பின்னர் இது பழுப்பாக மாறுகிறது.

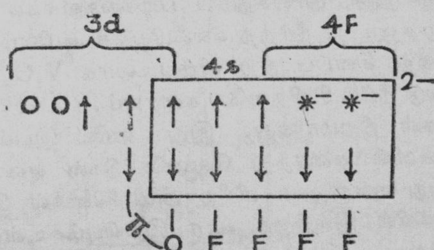
(viii) வெனேடியம் (iv)-ஐக் கொண்டுள்ள அணுவுச் சேர்மங்கள், நடுநிலை அணுவுச் சேர்மங்கள்: வெனேடியம் டிரை-அசெட்டைல் அசெட்டோன், VA_3, பெறுதிகள் காற்றினால் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடையும்போது வெனடைல் அசெட்டைல் அசெட்டோனேட், VOA_2, உண்டாகிறது.



இது நீலங்-கலந்த பச்சை நிறப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இது நீரிலும் ஈதரிலும் கரைவதில்லை; ஆனால் ஆல்கஹால், பென்ஸீன், குளோரோஃபார்ம் ஆகியவற்றில் கரையும் $VOSO_4$-ஐ அசெட்டைல் அசெட்டோனுடன் வினைபுரியச் செய்து ஓர் மூலக்கூறு நீருடைய படிகம் (mono hydrate) தயாரிக்கப் படுகிறது.

நேர் அயனி அணுவுச் சேர்மங்கள்: பொட்டாசியம் ஃபுளூரைடு கரைசலுடன் வெனேடியம் டெட்ரா ஃபுளூரைடை வினைப் படுத்தினால் $K_2[VOF_4]$ கிடைக்கிறது. வெனேடியம் அணு

$[VFO_4]^{2-}$ – அயனியில் முப்பட்டை இரு கூம்பக [trigonal bipyramidal] ஆர்பிட்டல் அமைப்பு கொண்டுள்ளது:



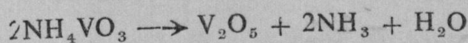
$[VOF_4]^{2-}$ – நேர் அயனியில் ஆர்பிட்டல் விளக்கப்படம்

நேர் அயனியில் VO தொகுதி கொண்ட படிக நீருடைய உப்புக்கள்

சேர்மம்	நிறம்	சேர்மம்	நிறம்
$Na_2[VOF_4]\cdot 2H_2O$	நீலம்	$K_2[V_2O_2(SO_3)_3]Aq$	நீலம்
$(NH_4)_2[VO(SCN)_4]\cdot 5H_2O$	நீலம்	$K_2[V_2O_2(SO_4)_3]$	வெளிர் நீலம்
$K_2[VO(SCN)_4].5H_2O$	நீலம்	$K_2[V\ O_2(C_2O_4)_3]4\cdot H_2O$	நீலம்
$K_2[VO(SO_3)_2]Aq$	பச்சை		
$K_2[VO(SO_4)_2]$	கருநீலம்		
$(NH_4)_2[VO(C_2O_4)_3]\cdot 2H_2O$	நீலம்		

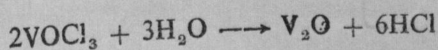
9-22. வெனேடியம் (V) சேர்மங்கள்

(I) வெனேடியம் (V) ஆக்ஸைடும் வெனடேட்டுகளும்: வெனேடியம் (V) ஆக்ஸைடை, V_2O_5, அம்மோனியம் மெட்டா வெனடேட்டை ஒரு மூசையிலிட்டுச் சூடேற்றிப் பெறலாம்.



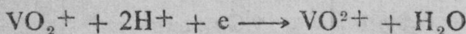
$$2NH_4VO_3 \longrightarrow V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$$

அல்லது வெனடைல் டிரை–குளோரைடுடன் நீர் வினைபுரிவதாலும் இதனைப் பெறலாம்.



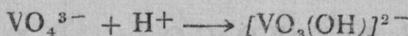
$$2VOCl_3 + 3H_2O \longrightarrow V_2O + 6HCl$$

இச்சேர்மம் ஆரஞ்சு நிறத்தூளாகக் கிடைக்கிறது. இது 650°-ல் உருகுகிறது. குளிர்விக்கப்பட்டு மீண்டும் திண்மமாகும் போது மஞ்சள் நிற, சாய்சதுரப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. NH_4VO_3 கரைசலுடன் நீர்த்த சல்ஃபியூரிக் அமிலம் சேர்க்கப்படும் போது செங்கற் சிவப்பு நிற வீழ்படிவாக V_2O_5 கிடைக்கிறது. இந்த ஆக்ஸைடு நீரில் சிறிதளவே கரையும், (0.007 கி/லிட்டரில்); கரைசல் மஞ்சள் நிறமானது. இது அமில இயல்புடையதாகை யால் காரங்களில் கரைந்து வெனடேட்டுகள் எனப்படும் உப்புக் களைத் தருகிறது என்றாலும் வீரிய அமிலங்களில் இது கரைவது, குறைந்த அளவில் இதற்குக் கார இயல்பும் உள்ளதென்பதைப் புலப்படுத்துகிறது. வெனேடியம் பென்டாக்ஸைடை அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரைக்கும்போது குளோரின் வெளியிடப்படுகிறது. வெனேடியம் (V) குளோரைடு ஓரளவு வெனேடியம் (VI) குளோரைடாக ஒடுக்கப்படுகிறது. இது வெதுவெதுப்பான சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தாலும் ஒடுக்கப்படலாம்.



$$VO_2^+ + 2H^+ + e \longrightarrow VO^{2+} + H_2O$$

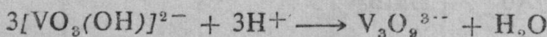
காரத்தில் வெனேடியம் பென்டாக்ஸைடு கரைந்துள்ள கரைசல்கள் விரிவாக ஆராயப்பட்டுள்ளன. அவற்றில் காணப்பட்ட சில சமநிலைகளாவன:



$$VO_4^{3-} + H^+ \longrightarrow [VO_3(OH)]^{2-}$$

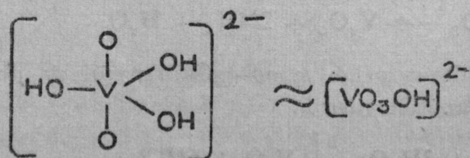


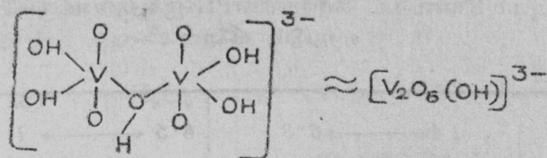
$$2[VO_3(OH)]^{2-} + H^+ \longrightarrow [VO_6(OH)]^{3-} + H_2O$$

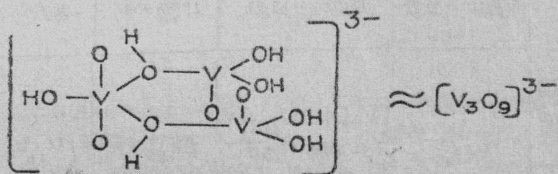


$$3[VO_3(OH)]^{2-} + 3H^+ \longrightarrow V_3O_9^{3-} + H_2O$$

காரத்தன்மை மிக்க கரைசல்களில் நான்முக வெனடேட் அயனிகள் VO_4^{3-} உள்ளன. காரத்தன்மை குறையக் குறைய இவைத் திரள்வதால் (aggregate) இரண்டு அல்லது மூன்று அணுக் களானவை (dinuclear and tri nuclear species) உண்டாகின்றன. எ-டு $[V_2O_6(OH)]^{3-}$, $[V_3O_9]^{3-}$. இந்த நேர் அயனிகள் டை ஆக்ஸோ வெனேடியம் அயனிகளாலும் (VO_2^+) OH^- அயனி களாலும் ஆனவை எனக் கருதப்படுகிறது.



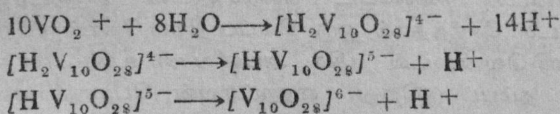




கரைசல்களின் PH-மதிப்பு அதிகமாக (14—6·8) இருக்கும்போது கரைசல்கள் நிறமற்றவையாக இருக்கும்; PH குறையும் போது (6·5—1·5) கரைசல் மஞ்சளாகவும் பின்னர் ஆரஞ்சாகவும் மாறுகிறது. உயர்ந்த PH இருக்கும்போதே கரைசல்களிலிருந்து திண்ம வெனடேட்டுகள் படிகமாதல் நிகழ்கிறது. இத்திண்மங்கள் பல்வேறு வகை அமைப்புடையவை.

துவக்கத்தில் வீரிய காரநிலையிலிருக்கும் V_2O_5 கரைசலிலுள்ள அயனிகளின் இயல்பு கரைசலின் PH மதிப்பு குறைந்துக் கொண்டே செல்லும்போது எவ்வாறு மாறுகிறது என்பதைக் கீழ் வரும் அட்டவணைக் காட்டுகிறது. இறுதியில் PH-ன் மதிப்பு ஒன்றிற்கு குறைவாக இருக்கும்போது எதிர்அயனி VO_2^+ நிலையாக வுள்ளது.

வெனேடியம் பென்டாக்ஸைடை அமிலத்தில் கரைக்கும் போது சிக்கலான கரைசல்கள் கிடைக்கின்றன. அவற்றில் காணப்படும் சமநிலைகளாவன.



$$10VO_2^+ + 8H_2O \longrightarrow [H_2V_{10}O_{28}]^{4-} + 14H^+$$
$$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-} \longrightarrow [HV_{10}O_{28}]^{5-} + H^+$$
$$[HV_{10}O_{28}]^{5-} \longrightarrow [V_{10}O_{28}]^{6-} + H^+$$

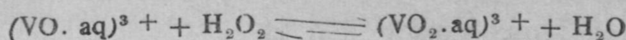
$Ca_3V_{10}O_{28}\cdot16H_2O$, $K_2Zn_2V_{10}O_{28}\cdot16H_2O$ ஆகிய திண்ம சேர்மங்களில் $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ அயனியானது பத்து VO_6 எண்முகிகள் உருக்கப்பட்டு உண்டானது என்பதை X-கதிர் ஆய்வுகள் புலப்படுத்துகின்றன.

சோடியம் வெனடேட் கரைசலின் PH-ஐக் குறைக்கும்போது ஏற்படும் விளைவு

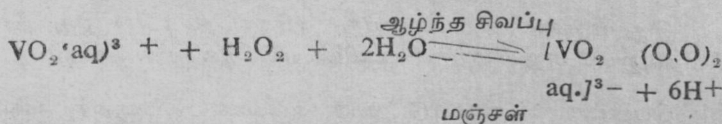
PH	14 ⟷ 6·8		6·5 ⟷ 1·5		1·0
நிறம்	நிறமற்றது	நிறமற்றது	மஞ்சள்	ஆரஞ்சு	
கரைசலில் இருக்கக் கூடிய ஆக்ஸோ வெனேடியம் அயனி	VO_4^{3-}	$[V_nO(OH)m]^{x-}$ வகை நேர் அயனிகள்	$[V_{10}O_{28}]^{6-}$	$[V_{10}O_{28}]^{6-}$	Vc_2+
படிகமாக்கல் அல்லது வீழ்படிவாக்குதலின்போது உண்டாகும் விளை பொருள்	Na_3VO_4, $12H_2O$		நீரேறிய V_2O	$Ca_3V_{10}O_{28}$;16 HO_2	

(ii) வெனேடியம் **(V)**-ன் பெராக்ஸி சேர்மங்கள்: வெனேடியம், நியோபியம், டான்ட்டலம் ஆகியவை பெராக்ஸைடுகளையோ, ஹைட்ரோ பெராக்ஸைடுகளையோத் தருவதில்லை; ஆனால் டைட்டேனியத் தொகுதி உலோகங்களைப் போன்று பெர் உப்புக்களை (Persalt) உண்டாக்குகின்றன. இவற்றின் உள்ளமைப்புப் பற்றி நிச்சயமாகத் தெரிவில்லை. சல்ஃபியூரிக் அமிலங் கலந்த வெனடைல் சல்ஃபேட் கரைசலுடன் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடைச் சேர்த்தால் ஒரு சிவப்பு நிறம் தோன்றுகிறது. இது பெராக்ஸி-வெனடைல் எதிர் அயனியால் உண்டானதாக இருக்கும் என நம்பப்படுகிறது. ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடை மேலும் சேர்த்தால் ஒரு மஞ்சள் நிறம் உண்டாகிறது. இது VO_2 $(O.O)_2$ aq^{2}−நேர் அயனியால் ஏற்படுவதாக இருக்க வேண்டும். இந்த அயனி வீரியங் குறைந்த அமிலக் கரைசல் அல்லது காரக் கரைசல்களில் நிலையாக உள்ளது. இதில் ஓர் அணு வெனேடியத்திற்கு இரண்டு பெராக்ஸி தொகுதிகள்

உள்ளன, எனவே இது டை-பெராக்ஸி ஆர்த்தோ வெனேடிக் அமிலத்தின் நேர் அயனியாகும்.



$$(VO.\,aq)^{3+} + H_2O_2 \rightleftharpoons (VO_2.aq)^{3+} + H_2O$$



$$VO_2'aq)^{3+} + H_2O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons [VO_2\ (O.O)_2\ aq.]^{3-} + 6H^+$$

ஆழ்ந்த சிவப்பு — மஞ்சள்

பல பெர்-வெனடேட்டுகள் (Per Vanadates) பிரித்தெடுக்கப் பட்டுள்ளன. எடுத்துக்காட்டாக, வெனேடியம் பென்டாக் ஸைடு, அடர் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு ஆகியவற்றுடன் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடைச் சேர்த்தால் $KH_2[VO_2\ (O.O)_2]$, H_2O என்னும் உப்பு படிகமாகின்றது. சோடியம் ஆர்த்தோ வெனடேட் கரைசலுடன் அடர் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு, சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு ஆகிய வற்றைச் சேர்த்தால் $Na_3\ V(O.O)_4$ என்னும் உப்பு கிடைக்கிறது. இது உலர் நிலையில் சாதாரண வெப்ப நிலையிலேயே ஆக்ஸிஜனைப் படிப்படியாக இழக்கிறது.

(iii) வெனேடியம் பென்டா சல்ஃபைடு V_2S_5 வெனேடியம் (III) ஆக்ஸைடும், சல்ஃபரும் சேர்ந்தக் கலவையை 400°-க்குக் காற்று படாமல் சூடேற்றினால் பென்டா-சல்ஃபைட்டு உண்டாகிறது. வினையில் உண்டான வினை பொருள்களை கார்பன் டை-சல்ஃபைடு கொண்டு அகற்றிய பின்னர் இது கறுப்புநிறத் தூளாக எஞ்சி நிற்கிறது. இச் சேர்மத்தின் உளதாம் தன்மையே (existance) ஐயத்திற்குரியதாகும் (Klemm 1936).

(iv) வெனேடியம் (v) ஹாலைடுகள்: பென்டா ஃபுளூரைடு, VF_5 மட்டுமே ஆக்ஸிஜனிலிருந்து விடுபட்ட நிலையில் கிடைக்கும் ஹாலைடு ஆகும். வெனேடியம் டெட்ரா ஃபுளூரைடு வெப்பச் சிதைவுறும்போது இச் சேர்மம் கிடைக்கிறது. இது வெண்ணிறப் பொருளாகும். நீர், ஆல்கஹால் ஆகியவற்றில் எளிதில் கரையும்.

ஆக்ஸிஜனைக் கொண்டுள்ள ஹாலைடுகளான VOF_3, $VOCl_3$, $VOBr_3$ ஆகியவை எளிதில் உண்டாகின்றன. இலேசாகச் சூடேற்றப்பட்டுள்ள வெனேடியம் பென்டாக்ஸைடு மீது ஹைட்ரஜன் குளோரைடை பாஸ்ஃபரஸ்-பென்டாக்ஸைடு முன்

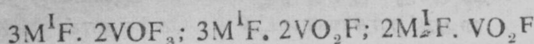
னிலையில் செலுத்தினால் வெனேடியம் ஆக்ஸி-டிரை குளோரைடு $VOCl_3$, கிடைக்கிறது.



$$V_2O_5 + 6HCl \longrightarrow VOCl_3 + 3H_2O$$

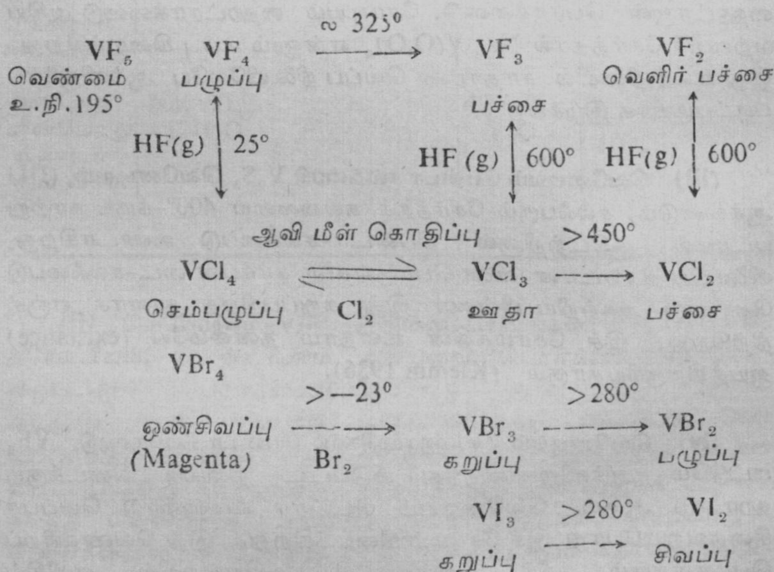
இது மஞ்சள் நிறமுடையது. (கொ. நி. 127°) இது நீராற் சிதைவுறும்போது மேற்கண்ட வினை எதிர்திசையில் நிகழும்.

பென்டா ஃபுளூரைடு கார உலோக ஃபுளூரைடுகளுடன் சேர்ந்து ஹெக்ஸா ஃபுளூரோ வெனடேட்டுகளை $M^{I}[VF_6]$ தருகிறது ஆக்ஸி ஃபுளூரைடில் இருந்து பெறப்படும் ஏராளமான இரட்டை உப்புக்களில் சில வகைகள்:



$$3M^{I}F.\ 2VOF_3;\ 3M^{I}F.\ 2VO_2F;\ 2M^{I}F.\ VO_2F$$

வெனேடியம் ஹாலைடுகள்

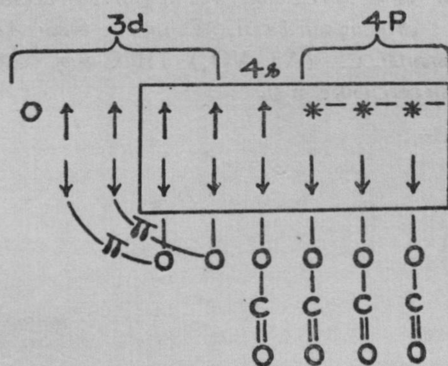


(V) வெனேடியம் (V) ஐக் கொண்டுள்ள அணைவுச் சேர்ம நேர் அயனிகள் (Complex anions containing V^{V}) நிலையில் உண்டாக்கும் அணைவுச் சேர்மங்கள் நேர் அயனிகளை உடையவை. K $[VOF_4]$-ல் உள்ளது போல முப்பட்டை இருகூம்பக trigonal bipyramidal) அமைப்பிலோ, K $[VF_6]$-ல் உள்ளது போல எண்முக (octa hedral) அமைப்பிலோ ஆர்பிட்டல் அமைப்பு இருக்கும். வெனேடியம்

மேஞே-ஆக்ஸி டிரை ஃபுளூரைடு மீது பொட்டாசியம் ஃபுளூரைடை வினைபுரியச் செய்து $K[VOF_4]$-ஐப் பெறலாம். சோடியம் உப்பைச் சோடியம் வெனடேட், $NaVO_3$, மீது புரோமின் டிரை ஃபுளூரைடு வினைபுரிவதன் மூலம் தயாரிக்கலாம்.

$K(VF_6)$ என்னும் சேர்மம் வெனேடியம் பென்டா-ஃபுளூரைடு வினை புரியும்போது கிடைக்கிறது. இது வெற்றிடத்தில் 300°-வரை சூடேற்றப்படும்போதும் நிலையாக உள்ளது. 330°-ல் இது பொட்டாசியம் ஃபுளூரைடாகவும், வெனேடியம் பென்டா ஃபுளூரைடாகவும் சிதைவுறுகிறது. இது நீரில் கரைகிறது; நீரால் சிதைவுறுகிறது. 50% சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் சிதைவுற்று வெனேடியம் பென்டாக்ஸைடை வீழ்படிவாக்குகிறது.

$K_3[VO_2(C_2O_4)_2]$ என்னும் சேர்மம் பொட்டாசியம் வெனனேட் கரைசலை ஆக்ஸாலிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தி தயாரிக்கப்படுகிறது. இது நிலைத்தன்மை மிக்க சேர்மமாகும். இதனுடைய ஆர்பிட்டல் (எலெக்ட்ரான் மண்டல) அமைப்பாவது:



$[VO_2(C_2O_4)_2]^{3-}$ நேர் அயனியின் ஆர்பிட்டல் விளக்கப்படம்

9-23. பகுப்பாய்வு

1 தனிமத்தைக் கண்டறியும் பகுப்பாய்வு (i) வெனேடியம் உப்புக் கரைசல் சல்ஃபியூரிக் அமிலங் கலந்த ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு கரைசலுடன் செம் பழுப்புநிற பெர் வெனடிக்

அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. அதிகH_2O_2-வை பயன்படுத்தினுல் மஞ்சள்நிற ஆர்த்தோ பெர்-ஆக்ஸி வெனேடிக் அமிலம் கிடைக்கும்.

(ii) வெனேடியம் உப்புக் கரைசல் டானின் கரைசலுடன் நீல நிறத்தைத் தருகிறது.

வெனேடியம் உப்புக் கரைசலுடன் தாமிர சல்ஃபேட்டுக் கரைசலைச் சேர்த்தால் பச்சை நிற (அ) மஞ்சள் நிற வீழ்படிவு கிடைக்கும்.

பெர்ரிக் குளோரைடு, டை-மீத்தைல் கிளையாக்ஸம் ஆகிய கரைசல்களை காரம் கலந்த வெனேடியம் உப்புக் கரைசலுடன் சேர்த்தால் இரத்த சிவப்பு நிறம் கிடைக்கும்.



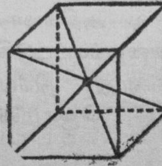
$$V^{+4} + Fe^{+3} \rightleftharpoons V^{+5} + Fe^{+2}$$

சிவப்பு நிறம் தோன்றுதல் Fe^{+2} அயனி டை மீத்தைல் கிளையாக்ஸமுடன் வினைபுரிவதால் ஆகும்.

(2) எடையறிப் பகுப்பாய்வு: வெனேடியம் வெனடேட்டாக மாற்றப்பட்டு எடை காணப்படுகிறது. கொதிநிலையில் வெனடேட் கரைசல் சில்வர் நைட்ரேட் கரைசல் மூலம் சோடியம் கரைசலின் முன்னிலையில் வீழ்படிவாக்கப்படுகிறது. கிடைக்கும் சில்வர் ஆர்த்தோ வெனடேட் (Ag_3VO_4) 110°C-க்கு வெப்பப்படுத்தி அதன் எடை காணப்படுகிறது.

9-b. நியோபியம்

(Niobium)

அணு எண்	**41**		92·91	அணு எடை எண்
அடர்த்தி கி./மி.லி.	8·6		**5,3**	ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள்
உருகு நிலை,—°C	2420	**Nb** நியோபியம்	1·6	எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
கொதி நிலை,—°C	5100		6·77	அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்
எலெக்ட்ரன் அமைப்பு	$[Kr]\ 4d^4.5s^1$		 b. c. c.	படிகக்கூட்டமைப்பு

9-24 வரலாறு

1801–ம் ஆண்டில் ஆங்கில நாட்டு வேதியியல் வல்லுநரான ஹாட்செட் (Hatchett) என்பவர் வட அமெரிக்காவிலிருந்து கொண்டுவரப்பட்டதும், பிரிட்டிஷ் பொருட்காட்சி சாலையில் (Museum) நீண்டகாலமாக வைக்கப்பட்டிருந்ததுமான ஒரு கனி மத்தில் புதியதொரு உலோக ஆக்ஸைடு இருப்பதைக் கண் டறிந்தார். இந்த ஆக்ஸைடைத் தரும் தனிமத்திற்கு கொலம்பியம் (columbium) எனப் பெயரிட்டார். இப் பெயர் கொலம்பைட்எனப்படும்அக்கனிமத்திலிருந்து பெறப்பட்டதாகும்.

ஹாட்செட்டினுல் கொலம்பியத்தைத் தனியே பிரித்தெடுக்க முடியவில்லை. 1844-ல் ரோஸ் (Rose) என்பவர் கொலம்பைட் தாதுவில் இரண்டு தனிமங்கள் உள்ளன என்று கண்டறிந்தார். அவற்றிலொன்று, 1802-ம் ஆண்டு இகெபெர்க் (Ekeberg) என்பவர் கண்டுபிடித்த டான்ட்டலம் ஆகும். இதனேடு இணைந்து காணப்பட்ட மற்ருெரு தனிமம் இதனுடன் பெரிதும் ஒத்திருந்தது. ஆனுல் எடையில் மட்டும் வேறுபட்டிருந்தது. இத் தனிமத்திற்கு நியோபியம் எனப் பெயரிடப்பட்டது. கிரேக்க புராணக் கடவுளான டான்ட்டலஸ் என்பவருடைய மகளின் பெயர் நியோப் என்பதாகும் இத் தனிமத்தின் பழைய பெயரான கொலம்பியம் என்பது ஆங்கில வழக்கில் மட்டுமே பயன்படுத்தப் படுகிறது. நியோபியம் என்ற பெயரே நன்கு அறிந்த ஒன்ருக இருந்து வருகிறது.

9-25 தோற்றம் (கனிப்பொருளியல்)

இயற்கையில் நியோபியம் தனி நிலையில் கிடைப்பதில்லை. நியோபியத்தின் கனிமங்கள் அரிதாகவே காணப்படுகின்றன. நியோபியமும் டான்ட்டலமும் சேர்ந்து பூமியின் மேலோட்டிலுள்ள தழற்பாறைகளில் 0.003% உள்ளன. நியோபியம், டான்ட்டலம் ஆகியவற்றின் கனிமங்களாவன.

நியோபைட் கனிமத்தில் நியோபியத்தின் அளவைவிட டான்ட்டலத்தின் அளவு அதிகமாக இருந்தால் அக்கனிமம் டான்ட்டலம் என அழைக்கப்படுகிறது. Nb_2O_5-ல் 69·99% நியோபியம் அடங்கியுள்ளது. நியோபியத்தின் கனிமங்கள் வட அமெரிக்கா, கீரின்லாந்து, ஜெர்மனி ஆகியநாடுகளில் கிடைக்கின்றன.

9-16. உலோகவியல் (பிரித்தெடுத்தல்)

நியோடியம் டான்ட்டலம் ஆகிய இரண்டு தனிமங்களும் கனிமங்களிலிருந்து பென்டாக்ஸைடுகளாக மாற்றப்பட்டு பிரித்தெடுக்கப்படுகின்றன. இம்முறை நான்கு படிநிலைகளைக் கொண்டுள்ளது.

(1) கனிமத்தைச் சிதைத்தல் (பிளத்தல்) (opening of the mineral) : (i) நன்கு பொடியாக்கப்பட்ட தாது பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டுடன் சேர்க்கப்பட்டு ஒரு பிளாட்டினம் (அல்லது அயர்ன்) மூசையில் உருக்கப் படுகிறது. கிடைக்கும் பொருளை நீரில் கரைத்தால் டான்ட்டலமும் நியோடியமும் நீரேறிய பென்டாக்ஸைடுகளாக வீழ்படிவாகின்றன. இவற்றுடன்

கனிமம்	அமைப்பு	Nb_2O_5%	Ta_2O_5%
1. நியோபைட் (Niobite)	$Fe(NbO_3)_2$	88	—
2. டான்ட்டலைட் (Tantalite)	$Fe(TaO_3)_2$	—	86
3. பைரோகுளோர் (Pyrochlore)	$R(NbO_3)_2 R(Ti, Th)O_3$	47-53	—
4. சாமர்ஸ்கைட் (Samarskite)	$(Fe, Ca, UO_2)_3(Ce, Y)_2 (NbTa)_6O_2$	41-56	14-27
5. பெர்க்குஸோனைட் (Fergusonite)	$(Y, Er, Ce)(Nb Ta)O_4$	14-46	4-43
6. யூக்ஸெனைட் (Euxenite)	$(R^{111} (NbO_3)_3 . R_2^{111} (TiO_3)_3 . 3/2 H_2O$	18·35	—
7. பாலி கிரேஸ் (Polycrase)	$R^{111} (NbO_3)_3 . 2R_2^{111} (TiO_3)_3 . 3H_2O$	19-25	4-10

சிலிக்கா, டைட்டேனியா, ஸிர்க்கோனியா, மற்றும் ஃபெர்ரிக் ஸ்டேனிக், டங்ஸ்ட்டிக் ஆக்ஸைடுகளும் கலந்திருக்கும். இக் கசடை கொதிநீரால் கழுவி உலர்த்திய பின்னர் இதனுடன் ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக்அமிலம் சிலிசிக் அமிலம் ஆகியவற்றைச் சேர்த்துச் சூடேற்ற வேண்டும்; இதனால் சிலிக்கா அகற்றப்படுகிறது. கசடுடன் அம்மோனியம் ஹைட்ரோ சல்ஃபைடு சேர்த்து சில நாட்கள் வைத்திருப்பதன் மூலம் ஸ்டேனிக் டங்ஸ்ட்டிக் ஆக்ஸைடுகளை அகற்றி விடலாம். அயர்ன் ஆக்ஸைடும் சல்ஃபைடாக மாற்றப் படுகிறது. பின்னர் கசடை அம்மோனியம் சல்ஃபைடு கொண்டு நன்கு கழுவிய பின்னர் சூடான அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தி அயர்ன் சல்ஃபைடு அகற்றப்படுகிறது.

இம்முறையில் அயர்னை அகற்றுவது சிரமமான செயலாகும். புதிதாக வீழ்படிவாக்கப்படும் படிக நீருடைய பென்டாக்ஸைடுகளை டார்ட்டரிக் ஆக்ஸாலிக் அமிலங்கள் சேர்ந்த கலவையில் கரைத்து

அம்மோனியாவைச் சேர்த்து கரைசலின் வழியே ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைச் செலுத்தினால் அயர்ன் மட்டுமே வீழ்படிவாகிறது. வடிநீரிலிருந்து நியோபியம், டான்ட்டலம் ஆக்ஸலேட்டுகளைப் படிகமாக்குதல் மூலம் பிரித்து அவற்றைச் சூடேற்றினால் நியோபியம், டான்ட்டலம் ஆக்ஸைடுகள் கிடைக்கின்றன.

(ii) நியோபைட் அல்லது டான்ட்டலைட் கனிமத்தைச் சோடியம் பைரோ-சல்ஃபேட்டுடன் சேர்த்து 850°-ல் உருக்க வேண்டும். இவ்வுறுக்குதலின்போது நியோபேட்டுகள், டான்ட்டலேட்டுகள் உண்டாகும். உருக்கப்பட்ட பொருளுடன் அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் நியோபியம் கரைந்துவிடும்; டான்ட்டலம் கரையாமல் தங்கி நிற்கும்.

கனிமத்தைச் சிதைப்பதற்கு பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடு சிறந்ததெனக் கருதப்படுகிறது. பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடு கரைசலுடன் கனிமத்தை உலரும்வரை காய்ச்ச வேண்டும். பின்னர் இக்கலவை வெந்நீரிலும் ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலத்திலும் கரைக்கப் படுகிறது. கரைசலைக் குளிர்வித்தால். பொட்டாசியம் ஆக்ஸி-ஃபுளூவோ நியோபேட் படிகங்கள் கிடைக்கின்றன. இவற்றை மீண்டும் படிகமாக்குதல் மூலம் அயர்ன் மாங்கனீஸ் ஆகியவற்றிலிருந்து விடுவிக்கலாம்.

(2) **நியோபியம், டான்ட்டலம் ஆக்ஸைடுகளிலிருந்து டைட்டேனியத்தைப் பிரித்தல்:** நியோபியத்துடன் டைட்டேனியமும் கரைசலில் ஃபுளூரோ-டைட்டனேட்டாக இருப்பதால் இதனைப் பிரித்தெடுப்பது சிரமமான செயலாகும். (i) பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட் உருக்குதல் முறையில் கிடைத்த விளைபொருளை நீரால் கழுவ வேண்டும்; இதனால் டைட்டனேட் அகற்றப்படுகிறது. (ii) கார உருக்குதல் கலவைகளில் டைட்டேனியம் இருந்தால் டைட்டேனியம், நியோபியம் ஆக்ஸைடுகளின் சேர்மம் ஒன்று உண்டாவதாகத் தெரிகிறது. காரத்துடன் ஓர் ஆக்ஸிஜனேற்றியைச் சேர்த்தால் இச்சேர்மம் உண்டாவது தடைபடுகிறது. சோடியம் நைட்ரேட் இதற்கேற்ப ஆக்ஸிஜனேற்றியாக உள்ளது. நீரிற் கரைத்து வடிகட்டிய பிறகு கரைசலில் மிகச் சிறிதளவே டைட்டேனியம் இருக்கும்; ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைச் செலுத்தி இதனை முழுமையாக வீழ்படிவாக்கி அகற்றலாம்.

(iii) ஹைட்ரஜன் குளோரைடு கொண்டு தெவிட்டிய தாக்கிய கரைசல்களிலிருந்து டைட்டேனியத்தை $(NH_4)_2 [TiCl_6]$ ஆக வீழ்படியச் செய்யும் முறை சிறந்ததாகும் [Wernet 1952]. ஆனால் டைட்டேனியத்தின் அளவு அதிகமாக இருந்தால்,

நியோபியமும் $(NH_4)_2$ $[NbOCl_5]$ என்ற வடிவில் உடன் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கும். இது $(NH_4)_2$ $[TiCl_6]$ உடன் சேர்ந்து கலவைப் படிகங்களைத் தருகிறது. அப்பொழுது இம்முறையை டான்ட்டலத்திலிருந்து டைட்டேனியம் நியோபியம் ஆகிய இரண்டையும் சேர்த்துப் பிரிக்கும் முறையைக் கையாளலாம்,

(3) நியோபியத்தையும் டான்ட்டலத்தையும் பிரித்தல்: நியோபியம் பென்டாக்ஸைடின் ஒப்படர்த்தி 4·46 டான்ட்டலம் பென்டாக்ஸைடின் ஒப்படர்த்தி $8{\cdot}O_2$ ஆகும். ஆக்ஸைடுகளின் கலவையினுடைய அடர்த்தியிலிருந்து இவ்விரு ஆக்ஸைடுகளின் விகிதத்தைக் கணக்கிட்டு அறியலாம்.

(i) நியோடியம் டான்ட்டலம் ஃபுளூரைடு உப்புக்களின் கரைதிறன் வேறுபாட்டைப் பயன்படுத்தி அவற்றைப் பிரிக்கலாம். 1 பங்கு ஃபுளூரோ டான்ட்டலேட் 150-157 பங்கு நீரில் கரையும்; ஆனால் 1 பங்கு ஃபுளூரோ நியோ பேட் 12-13 பங்கு நீரிலேயே கரைந்துவிடும். எனவே ஃபுளூரோ உப்புக்களின் படிகமாக்குதல் முறையைக் கையாண்டு நியோபியத்தையும், டான்ட்டலத்தையும் பிரிக்கலாம்.

(ii) மற்றொரு முறையில் இக்கலவை சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் சேர்த்து உருக்கப்படுகிறது. கிடைக்கும் கட்டியை நீரில் கரைத்து, கரைசலின் வழியே கார்பன் டை-யாக்ஸைடைச் செலுத்தி இரண்டு ஆக்ஸைடுகளையும் வீழ்படிவாக்கலாம். இவ் வீழ்படிவை சோடாக் காரத்துடன் கொதிக்க வைக்க வேண்டும். பின்னர் சிறிது சோடியக் கார்பனேட்டையும் சேர்க்க வேண்டும். வடி நீருடன் நீர்த்த சல்ஃபியூரிக் அமிலம் சேர்க்கப்பட்டால் பால்நுரை நிறம் (opa les cence) தோன்றுதவரை மேற்கூறிய வாறு செய்ய வேண்டும். நியோபிக் அமிலம் கரைசலில் கரைந்து விடும்; டான்ட்டலிக் அமிலம் கரையாத சோடியம் சேர்மமாகத் தங்கி நிற்கும்.

(iii) நீரற்ற பென்டா குளோரைடுகளின் கலவையிலிருந்து (12N-ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைப் பயன்படுத்தி) சாதகமாக வேருக்கல் (Preferential Extraction) மூலம் டான்ட்டலத்தைப் பிரித்துவிடலாம். $FeCl_3$ வேருக்கல் முறையின் திறமையை அதிகரிக்கிறது.

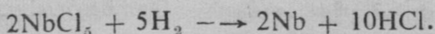
(IV) Nb_2O_5 Ta_2O_5 ஆகிய ஆக்ஸைடுகளின் கலவையை செல்லுலோஸ் மீது பரப்புக் கவர்ச்சிப் பகுப்பு (chromotography) மூலம் பிரிக்கலாம். செல்லுலோஸ்நிரல் (Column) வழியே அமில அம்மோனியம் ஃபுளூரோ உப்புக்களைச் செலுத்தி, பின்னர்

மீத்தைல் ஈத்தைல் கீட்டோன், ஹைட்ரோ ஃப்புளூரிக் அமிலம் ஆகியவற்றின் கலவையைக் கொண்டு கழுவி உருவிளக்க மடைகின்றன (eluted).

4. **உப்புக்களைப் பெண்டரக்ஸைடுகளாக மாற்றுதல்:** ஃப்புளூரோ-உப்புக்கள் 400°-ல் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் சூடேற்றப் படும்போது ஃப்புளூரின் வெளியேற்றப்படுகிறது. கிடைக்கும் வினை பொருளை மிகுதியான கொதிக்கும் நீருடன் வினைப்படுத்தினால் நீரேறிய, நியோபிக் அல்லது டான்ட்டலிக் அமிலம் உண்டாகிறது. இதனை அம்மோனியா கலந்த அம்மோனியம் குளோரைடினால் கழுவி சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தை அகற்றலாம்.

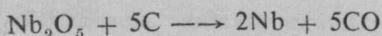
மாய்சான் (Moissan) நியோபியம் கனிமத்தைச் சிதைப் பதற்கான சிறந்த முறையொன்றைக் கண்டார். பொடி செய்யப்பட்ட கனிமமும் சர்க்கரைக் கரியும் கலந்த கலவையை மின்னுலையில் சூடேற்றினால் நியோபியமும் டான்டலமும் அவற்றின் கார்பைடுகளாக மாற்றப்படுகின்றன; இவை ஹைட்ரோ ஃப்புளூரிக் அமிலத்தில் கரைகின்றன. மற்ற தனி மங்களின் பெரும் பகுதி ஆவியாகி வெளியேறிவிடும்.

உலோகத்தைப் பிரித்தல்: ஹைட்ரஜனால் ஒடுக்குதல்: நியோ பியம் பென்டா-குளோரைடு ஆவியும் ஹைட்ரஜனும் சேர்ந்த கலவையை செஞ்சூடான குழாய் வழியே செலுத்தினால் நியோபியம் எஃகு போன்ற சாம்பல்நிற உலோக ஏடாகப் படிகிறது.



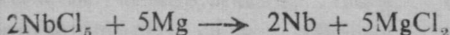
$$2NbCl_5 + 5H_2 \longrightarrow 2Nb + 10HCl.$$

(ii) **கார்பனைக் கொண்டு ஒடுக்குதல்:** நியோபியம் பென்டாக் ஸைடு சர்க்கரைக்கரி ஆகியவற்றின் கலவையை மின்னுலையில் சூடேற்றினால் நியோபியம் கிடைக்கிறது.



$$Nb_2O_5 + 5C \longrightarrow 2Nb + 5CO$$

(iii) **குரோல் முறை:** ஒரு கண்ணாடிக் குழாயினுள் ஹீலியம் மந்த வாயுச் சூழலில் $NbCl_5$ மெக்னீஷியத்தின் மீது 750°-ல் பதங்க மாக்கப்படுகிறது. வினை நிகழ்ந்து முடிந்தவுடன் வெற்றிடத்தில் காய்ச்சி வடித்து மெக்னீஷியம் குளோரைடு அகற்றப்படுகிறது.

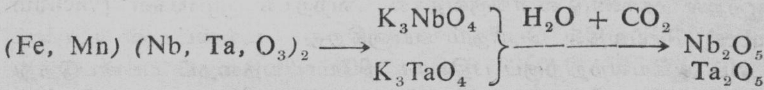


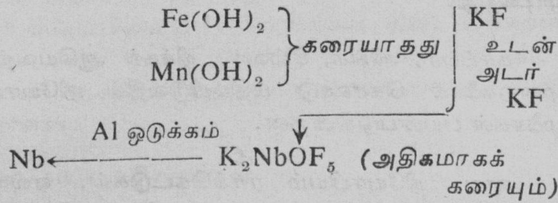
$$2NbCl_5 + 5Mg \longrightarrow 2Nb + 5MgCl_2$$

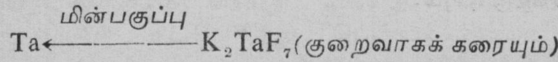
(iv) **முன்பகுப்பு முறை:** பொட்டாசியம் ஃப்புளூவோ-ஆக்ஸி நியோபேட்டை மின்னாற் பகுத்து நியோபியத்தைத் தயாரிக்க

லாம். நியோபியம் ஆக்ஸைடு ஃபுளூரைடாக மாற்றப்பட்டு உருக்கிய பொட்டாசியம் ஃபுளூரைடுடன் சேர்க்கப் படுகிறது. எதிர்மின் முனையில் நியோபியம் தூள் வீழ்படிவாகப் படிகிறது. இதனை கழுவியெடுத்து உலர்த்தி அழுத்தத்தின் மூலம் தண்டு களாகச் செய்யலாம்.

நியோபைட் (டான்ட்டலைட்) கனிமத்திலிருந்து நியோபியமும் டான்ட்டலமும் பிரித்தெடுக்கப் படுதல்:







9-27. பண்புகள்

நியோபியம் எஃகினையொத்த சாம்பல் நிறமுடைய உலோகம்; நல்ல பளப்பளப்புடையது, ஓரளவு கெட்டியானது. இது டான்ட் டலத்தைக் குறைவாகவே கம்பியாக நீட்டப்படும் தன்மை யுடையது. இதன் உருகுநிலை 2420°–க்கு குறைவானதே யாகும்.

(1) நியோபியம் உயர்வெப்ப நிலைகளில் ஹைட்ரஜனுடன் சேர்ந்து ஹைட்ரைடை NbH, தருகிறது. *(2)* காற்றில் இத் தனிமம் நிலையானது; இதனைக் காற்றில் சூடேற்றினல் மஞ்சள்நிற படலம் உண்டாகிறது; இது நீலமாக மாறி முடிவில் பழுப்பு கலந்த நீலமாக மாறுகிறது. இந்த படலம் காக்குந்திறன் கொண்டது. *(3)* செஞ்சூட்டு நிலையில் இவ்வுலோகம் நீராவியுடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜனைத் தருகிறது.


$$2Nb + 5H_2O \longrightarrow Nb_2O_5 + 5H_2$$

1200°-ல் நைட்ரஜன் இத்தனிமத்துடன் கூடி நைட்ரைடைக் கொடுக்கிறது. *(5)* ஃபுளூரின் முன்னிலையில் நியோபியம் வெண்

சுடர் வீசி எரிந்து ஆவியாகுந்தன்மையுள்ள ஃபுளூரைடை உண்டாக்குகிறது. குளோரினில் 250°-க்குச் சூடேற்றப்படும்போது தீப்பற்றி எரிகிறது. புரோமினும் அயோடினும் உயர் வெப்ப நிலைகளில் மட்டுமே வினைபுரிகின்றன.

9-28. பயன்கள்

(தொழிலியல்) நியோபியம் சாதாரண வாயுக்களை உறிஞ்சும் ஆற்றல் கொண்டு விளங்குவதால் வெற்றிடக் குழாய்கள் (vacuum tubes) செய்வதில் பெரிதும் பயனுகிறது. டங்ஸ்ட்டன் டான்ட்டலம் ஆகியவற்றிற்குப் பதிலாக நியோபியத்தைப் பயன்படுத்துவதால் வெற்றிடக் குழாய்களின் திறனை பலமடங்கு அதிகரிக்க முடிகிறது.

காப்பர், ஸிங்க், சில்வர், நிக்கல் ஆகியவற்றை மீன்பகுப்பு முறைகளைக் கொண்டு மதிப்பிடுவதில் நியோபியம் எதிர்மின் முனைகள் பயன்படுகின்றன.

தூய, நியோபியம் ராக்கெட்டுகள், ஏவுகணைகள், ஜெட் எந்திரங்கள், அணு உலைகள் முதலியவற்றில் பயன் மிக்கதாகத் திகழமுடியும்.

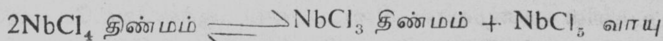
9-29. சேர்மங்கள்

நியோபியத்தின் நிலையான நன்கு தெளிவான வரையறுக்கப் பட்ட சேர்மங்களெல்லாம் +5 இணைதிறன் கொண்ட தனிமத்திலிருந்தே பெறப்படுகின்றன. நியோபியம் குறைந்த இணைதிறன் நிலைகளிலும் செயல்பட முடியும்; ஆனால் இந்நிலைகளைக் கொண்டுள்ள சேர்மங்கள் நிலையற்றவை.

9-30. நியோபியம்

(IV) நியோபியம் (III) சேர்மங்கள்: நியோபியம் டை யாக்ஸைடு, NbO_2, டெட்ரா குளோரைடு, $NbCl_4$, ஆகிய சேர்மங்களில் நியோபியம் நான்கிணைதிறன் கொண்டுள்ளது. நியோபியம் பென்டாக்ஸைடை ஹைட்ரஜனில் செஞ்சூட்டு நிலைக்குச் சூடேற்றும்போது நியோபியம் டை யாக்ஸைடு உண்டாகிறது. இது நீலங்கலந்த கறுப்பு நிறத் தூளாகும்; இது நீரிலும் அமிலங்களிலும் கரையாது. இதனைக் காற்றில் செஞ்சூட்டு நிலைக்குச் சூடேற்றினால் இது மீண்டும் பென்டாக்ஸைடாக மாறும்.

நியோபியம் பென்டா குளோரைடை Nb, Al, Fe, அல்லது H_2 கொண்டு ஒடுக்கினுல் நியோபியம் டெட்ரா குளோரைடு பழுப்பு நிற ஊசிகளாகக் கிடைக்கிறது. இது எளிதில் சிதைவுறுகிறது.



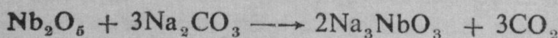
$$2NbCl_4 \text{ திண்மம்} \rightleftharpoons NbCl_3 \text{ திண்மம்} + NbCl_5 \text{ வாயு}$$

நியோபியம் டிரை-குளோரைடு $NbCl_3$, நியோபியம் ஆக்ஸி குளோரைடை $NbOCl_3$, சூடேற்றப்பட்ட மெக்னீஷியத்தைக் கொண்டு ஒடுக்கி தயாரிக்கப்படுகிறது. நியோபியம் பென்டா குளோரைடு $NbCl_5$, வெப்பத்தினுல் பிரிகையுறும்போதும் டிரை--குளோரைடு கிடைக்கிறது. இது உலோக பளபளப்புடன் கூடிய கறுப்பு நிற ஊசிகளாகக் கிடைக்கிறது. நியோபியம் (V) சேர்மங்களின் அமிலக் கரைசலுடன் ஸிங்க் வினைபுரியும் போது கரைசலில் நியோபியம் (III) சேர்மங்கள் கிடைக்கின்றன. ஒடுக்கப்பட்ட கரைசலில் உள்ள Nb^{+++} அயனிகளின் நிறம் நீலமாகும்; அவை ஆக்ஸினேற்றமடையும் தன்மையை மிகுதியாகக் கொண்டுள்ளன.

9-31. நியோபியம் (V) சேர்மங்கள்

(i) நியோபியம் பென்டாக்ஸைடு Nb_2O_5: நியோபிக் அமிலத்திலிருந்து $HNbO_3$ நீர்நீக்கம் செய்து அல்லது நியோபியம் சல்ஃபைடைக் காற்றில் சுட்டெரித்து பென்டாக்ஸைடைப் பெறலாம். இது வெண்ணிறத் தூளாகும். (உருகு நிலை 1460°) 2000°-ல் ஹைட்ரஜனுடன் வினைபுரிந்து கீழ்நிலை ஆக்ஸைடுகளைத் தருகிறது. கார உலோக ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட் கார்பனேட் அல்லது ஹைட்ராக்ஸைடுகளுடன் சேர்த்து உருக்கி இதனைக் கரைசலாக்கலாம். இது ஈரியல்புள்ள ஆக்ஸைடு என்பதனை இது காட்டுகிறது; என்றுலும் அமிலப் பண்பே மேலோங்கி நிற்கிறது.

(ii) நியோபேட்டுகள்: நியோபியம் பென்டாக்ஸைடை சோடியம் கார்பனேட்டிலுள்ள கார்பன்-டை-யாக்ஸைடை இடப்பெயர்ச்சி செய்து அதனிடத்தில் அமில ஆக்ஸைடாக இடம் பெறுகிறது. 4 பகுதிகள் Na_2CO_3 1 பகுதி Nb_2O_5-உடன் வினைபுரியச் செய்தால் ஆர்த்தோ நியோபேட் (Ortho Niobate) உண்டாகிறது.

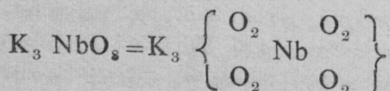


$$Nb_2O_5 + 3Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na_3NbO_3 + 3CO_2$$

உருக்கப்பட்ட பொருளை நீரில் கரைக்கும்போது எஞ்சி நிற்கும் கசடு சோடியம் ஆர்த்தோ நியோபேட் Na_3HbO_4 அல்ல, ஆனுல் சோடியம் மெட்டா-நியோபேட் $NaNbO_3$, ஆகும். இது நிறமற்ற படிகத் தூளாகும்; நீரில் சிறிதளவே கரையும்.

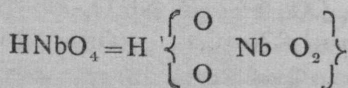
(iii) அசடோ நியோபேட்டுகள் (acido Niobates): நியோபேட்டுகளிலுள்ள ஆக்ஸிஜன் அணுக்களுடன் அமில உறுப்புகளைப் பரிமாற்றம் செய்து அசிடோ நியோபேட்டுகள் என்னும் அணைவு நியோபேட்டுகளைப் பெறலாம். எடுத்துக்காட்டாக ஆக்ஸலேட் உறுப்புகளின் நுழைவால் கிடைப்பவை ஆக்ஸலேட்டோ-நியோபேட்டுகள் எனப்படும். இவை நிறமற்ற படிகச் சேர்மங்களாகும். இவற்றின் பொது வாய்பாடு $3M^{I}_{2}O \cdot Nb_2O_5 \cdot 6C_2O_3$ ஆகும். இவற்றை ஆக்ஸோ-டிரை-ஆக்ஸலேட்டோ நியோபேட்டுகள் $M^{I}_{3}[ONb(C_2O_4)_3]$. $[M^{I}_{3}ONb(C_2O_4)_3]$ எனவும் குறிப்பிடலாம். நியோ-பேட்டுகளிலுள்ள ஆக்ஸிஜன் அணுக்களை அவற்றின் சமான அளவுள்ள பெராக்ஸி தொகுதியால், —O—O—, பதிலீடு செய்வதால் பெராக்ஸி நியோபேட்டுகள் உண்டாகின்றன,

(iv) பெராக்ஸி நியோபேட்டுகள்: மிகுதியான காரத்தின் முன்னிலையில் பொட்டாசியம் நியோபேட்டுடன் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு வினைபுரிந்து நிறமற்ற அல்லது தெளிர் மஞ்சள்நிற உப்பினைத் தருகிறது. இவ்வுப்பு பொட்டாசியம் பெராக்ஸி நியோபேட் ஆகும். இதனை கரைசலிலிருந்து ஆல்காஹாலைக் கொண்டு வீழ் படிவாக்கலாம். இதில் நியோபியமும் வினைத்திறமுடைய ஆக்ஸிஜனும் *1:4* என்ற விகிதத்திலுள்ளன.



$$K_3NbO_8 = K_3\left\{\begin{matrix} O_2 & & O_2 \\ & Nb & \\ O_2 & & O_2 \end{matrix}\right\}$$

இந்த பெராக்ஸி நியோபேட்டின் அடர் கரைசலுடன் நீர்த்த சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் பெராக்ஸி நியோபிக் அமிலம் உண்டாகிறது. இது மஞ்சள்நிறத் தூளாகக் கிடைக்கிறது. இதில் நியோபியமும், வினைத்திறமுடைய ஆக்ஸிஜன் விகிதம் *1:1* ஆகும்.



$$HNbO_4 = H\left\{\begin{matrix} O & & \\ & Nb & O_2 \\ O & & \end{matrix}\right\}$$

பெராக்ஸி-நியோபிக் அமிலம் குறிப்பிடத்தக்க நிலைத்தன்மையுடையது. இதனை நீர்த்த சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் சூடேற்றும் போது மட்டுமே ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடாகவும் நியோபிக் அமிலமாகவும் சிதைவுறுகிறது.

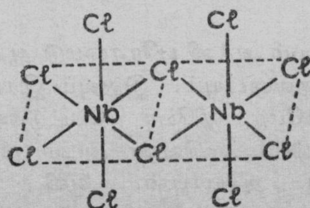
(v) நியோபியம் பென்டா-குளோரைடு $NbCl_5$: நியோபியம் உலோகத்தை குளோரினில் சூடேற்றி இச்சேர்மத்தைத் தயாரிக்கலாம்.



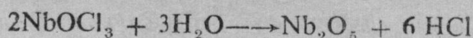
$$2Nb + 5Cl_2 \longrightarrow 2NbCl_5$$

இது மஞ்சள் நிற ஊசி வடிவப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. (உருகுநிலை 204.°) இது ஆல்கஹால், ஈதர் குளோரோ ஃபார்ம் போன்ற கரிம கரைப்பான்களில் கரையும். இது நீராற் சிதைவுற்று நியோபிக் அமிலத்தையும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடையும் தருகிறது. எனினும் பென்டா குளோரைடு அடர் அமிலங்களுடன் (HCl அல்லது H_2SO_4) வினை புரியும்போது நியோபிக் அமிலம் வீழ்படிவாவதில்லை. வீரிய அமிலங்கள் நீராற் சிதைவு ஏற்படுவதைத் தடுப்பது இதற்குக் காரணமாக இருக்கலாம்.

திண்மத்திலுள்ள $NbCl_5$-ன் இரு அணுக்கரு (dinuclear) உள்ளமைப்பு கீழே தரப்பட்டுள்ளது. படத்தில் கண்டவாறு எண்முகிகள் உருத்திரிவடைந்த நிலையிலுள்ளன.



(Vi) நியோபியம் ஆக்ஸி குளோரைடு $NbOCl_3$: இது வெண்மையான பட்டுப் போன்ற ஊசிகளாகக் கிடைக்கிறது. இது 400°-ல் ஆவியாகும், மிக உயர்ந்த வெப்ப நிலைகளில் ஆக்ஸி குளோரைடு $NbCl_5$, Nb_2O_5-ஆகப் பிரிவடைகிறது. இது நீரினாலும் சிதைவுறுகிறது.

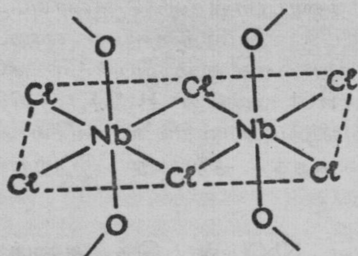


$$2NbOCl_3 + 3H_2O \longrightarrow Nb_2O_5 + 6\,HCl$$

ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடுடன் இலேசாகச் சூடேற்றினால் ஆக்ஸி சல்ஃபைடாக மாற்றப்படுகிறது. நியோபியம் ஆக்ஸி குளோரைடு இரட்டை உப்புக்களை (ஆக்ஸா-குளோரோ நியோபேட்டுகள் எனப்படுபவை)த் தருகிறது. இவை $M^I[NbOCl_4]$; $M_2^I[NbOCl_5]$ என்ற வகையைச் சேர்ந்தனவாகும். அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கரைசலிலுள்ள நியோபிக் அமிலத்துடன் ஏற்ற

குளோரைடைச் சேர்த்து இரட்டை உப்புக்கள் எளிதில் தயாரிக்கப்படுகின்றன (weiland).

படிகங்களிலுள்ள $NbOCl_3$-ன் உள்ளமைப்பு கீழே காட்டப் பட்டுள்ளது. ஒரே தளத்திலுள்ள Nb_2Cl_6 தொகுதிகளிடையே ஆக்ஸிஜன் அணுக்கள் நீண்ட சங்கிலித் தொடர்களை இணைப்பது போல அமைகின்றன.



பென்டா புரோமைடு $NbBr_5$ கருஞ்சிவப்பு நிறமுடையது; பென்டா குளோரைடை ஒத்த பண்புகளை உடையது.

மஞ்சள்நிற நியோபியம் ஆக்ஸி புரோமைடு ஆக்ஸி குளோரைடை விட எளிதில் சிதைவடையும். இதுவும் இரட்டை உப்புக்களை (ஆக்ஸோ, புரோமோ நியோ பேட்டுகள்) உண்டாக்கும். பென்டா அயோடைடு NbI_5, வெண் அடர் வீசி எரியும் நியோ பியக் கம்பி மீது அயோடின் ஆவி வினை புரிவதால் உண்டாகிறது, (Korosy 1939)

(vii) நியோபியம் பென்டா ஃபுளூரைடு NbF_5: நியோபியம் பென்டா குளோரைடை நீரற்ற ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடுடன் கொதிக்க வைத்து பென்டா ஃபுளூரைடு தயாரிக்கப்பட்டது. (Ruff 1911). இது நிறமற்ற படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. (உருகுநிலை 73°) நியோபியத்தின் ஃபுளூரின் சேர்மங்கள் இரட்டை உப்புக்களை உண்டாக்கும் தன்மையை மிகுதியாகக் கொண் டுள்ளன. ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலத்தில் கரைந்துள்ள நியோபிக் அமிலத்தை உலோக ஃபுளூரைடுகளுடன் வினைப் படுத்தினால் ஃபுளூரோ-நியோபேட்டுகள் அல்லது ஆக்ஸோ ஃபுளூரோ நியோபேட்டுகள் உண்டாகின்றன. ஃபுளூரோ-நியோ பேட்டுகளின் அமைப்புகளாவன. $NbOF_3.2M^IF$ மற்றும் $NbOF_3.3M^IF$.

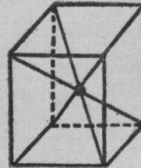
(viii) நியோபியம் நைட்ரைடுகள்: நியோபியம் பல நைட்ரைடுகளை உண்டாக்குகிறது. (எ-டு) Nb_2N, Nb_4N_3, Nb_3N_5 (?) நைட்ரைடு NbN மூன்று மாற்று வடிவங்களில் காணப்படுவதாக X-கதிர் ஆய்வுகள் புலப்படுத்துகின்றன. (Brauer & Jander 1952). நியோபியம் நைட்ரைடுகள் மிகவும் கடினமானவை. நொறுங்கும் இயல்புடையவை. NbN மஞ்சள் கலந்த சாம்பல் நிறமும் மற்றயவை சாம்பல் நிறமும் கொண்டுள்ளன.

9-32. பகுப்பாய்வு

நியோபியத்தின் அமில அல்லது காரக் கரைசல்களிலிருந்து நியோபிக் அமிலம் எளிதில் வீழ்படிவாகிறது. சுட்டெரிக்கப்பட்ட நியோபியம் பென்டாக்ஸைடு அமிலங்களில் கரையாது; பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டுடன் உருக்கி இதனைக் கரைசலாக்கலாம். நியோபிக் அமிலக் கரைசல்களை ஸிங்க், நீர்த்த சல்ஃபியூரிக் அமிலங்கொண்டு ஒடுக்கும்போது (தெளிர்வற்ற) நீலநிறம் உண்டாகிறது.

9-c. டான்ட்டலம்

(Tantalam)

அணு எண்	**73**		180.88	அணு எடை எண்
அடர்த்தி கி./மி.லி.	16·6		**5**	ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை
உருகு நிலை, °C	3000	**Ta**	1·5	எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
கொதிநிலை, °C	6000	டான்ட்டலம்	6	அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	[Xe] $4f^{14}$ $5d^3.6s^2$	 b.c.c.		

9-33. வரலாறு

ஹாட்செட் நியோபியத்தைப் பற்றிய கண்டுபிடிப்பில் ஈடு பட்டிருந்தபோது, சுவீடன் நாட்டு வேதியியல் வல்லுநரான இகெபெர்க் (Ekeberg) என்பவர் இரண்டு தனிமங்களைப் பற்றி– ஒன்று பின்லாந்திலும் மற்றொன்று சுவீடனிலும் கிடைத்தவை– ஆய்வுகள் நடத்தி வந்தார். 1802-ல் அவர் புதியதொரு தனிமத்தைக் கண்டுபிடித்தார்; அதற்கு ''டான்ட்டலம்'' எனப் பெயரிட்டார். இத் தனிமத்தின் ஆக்ஸைடு அமிலங்களின் செயற்பாட்டினாலும் பாதிக்கப்படாது, எளிதில் கிடைப்பது போல தோற்றுவித்து ஏமாறச்செய்த தொல்லைகளை நினைத்து இப்பெயரிட்டாராம்.

"டான்ட்டலஸ்" என்பது கிரேக்க புராணமரபில் தண்ணீர் இருந்தும் குடிக்க முடியாமலும், பழங்கள் இருந்தும் தின்னமுடியாமலும் தண்டிக்கப்பட்டவனைக் குறிக்கும் பெயராகும்.

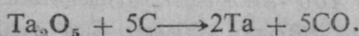
9-34. தோற்றம்

டான்ட்டலம் நியோபியத்துடன் இணைந்து டான்டலேட்டுகளிலும் நியோபைட்டுகளிலும் காணப்படுகிறது. இக் கனிமங்கள் உலகின் பல இடங்களிலும், ஆனால் சிறு அளவில் மட்டுமே கிடைக்கின்றன. டான்ட்டலத்தின் கனிமங்கள் முன் தலைப்பிலேயே தரப்பட்டுள்ளன.

9-35. பிரித்தெடுத்தல்: *(உலோகவியல்)*

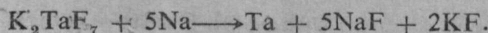
டான்ட்டலம் தாதுவினைப் பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டுடன் இரும்புக் கலங்களில் சூடேற்றி சிதைக்க வேண்டும். தாதுவிலுள்ள மாசுகளை அகற்றுதல், நியோபியம், டான்ட்டலம் உப்புக்களை பென்டாக்ஸைடுகளாக மாற்றுதல் முதலியன பற்றி முன்பே விளக்கமாகத் தரப்பட்டுள்ளது.

உலோகத்தைப் பிரித்தல்: (i) ஆக்ஸைடைக் கார்பனுடன் ஒடுக்குதல்: மின்னுலையில் டான்ட்டலம் பென்டாக்ஸைடை கார்பனுடன் சேர்த்து ஒடுக்கினால் உலோகம் கிடைக்கிறது. ஆனால் இதனுடன் டான்ட்டலம் கார்பைடு சிறிது கலந்திருக்கும்.



$$Ta_2O_5 + 5C \longrightarrow 2Ta + 5CO.$$

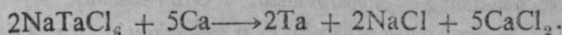
(ii) பொட்டாசியம் ஃபுளூரோ-டான்ட்டலேட்டை ஒடுக்குதல்: பொட்டாசியம் ஃபுளூரோ-டான்ட்டலேட்டைச் சோடியம் அல்லது பொட்டாசியம் உலோகத்தைக் கொண்டு ஒடுக்கலாம்.



$$K_2TaF_7 + 5Na \longrightarrow Ta + 5NaF + 2KF.$$

இவ்வாறு கறுப்புநிறத் தூளாகப் பெறப்படும் உலோகத்தில் சிறிது ஆக்ஸைடு கலந்திருக்கும். இதனை மின் வெற்றிட உலையில் சூடேற்றி அகற்றி விடலாம் *(Von Bolton)* மிக உயர்ந்த வெப்ப நிலைகளில் டான்ட்டலம் பென்டாக்ஸைடு உலோகமாகவும் ஆக்ஸிஜனுக்வும் சிதைவுறும்.

(iii) அணைவுச் சேர்மங்களை ஒடுக்குதல்: $NaTaCl_6$ – என்ற அணைவுச் சேர்மத்தை உலோக கால்சியத்தைக் கொண்டு ஒடுக்கி டான்ட்டலத்தைப் பெறலாம்:



$$2NaTaCl_6 + 5Ca \longrightarrow 2Ta + 2NaCl + 5CaCl_2.$$

(iv) மின் பகுப்பு முறை: உருக்கப்பட்ட பொட்டாசியம் ஹெப்டா-ஃபுளூரோ டான்ட்டலேட் K_2TaF_7-உப்புடன் சிறிதளவு Ta_2O_5 போன்ற ஆக்ஸிஜன் சுமப்பான்களைச் சேர்த்து (நேர்மின் முனை விளைவுகளைத் தடுக்க) மின்னாற் பகுக்கப்படுகிறது. டான்ட்டலம் உலோகம் படிகத் தூளாகக் கிடைக்கிறது.

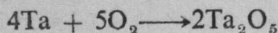
(v) கம்பியிழை முறை: $TaCl_5$-ன் வெப்பச் சிதைவினால் கம்பியிழை மீது படியும் முறையைக் கொண்டு மிகத் தூய டான்ட்டலத்தைப் பெறலாம் (Burgers, 1934).

9-36. பண்புகள்

டான்ட்டலம் சிறிது சாம்பல்நிறங் கலந்த வெண்ணிற உலோகமாகும். இது கனமான, கெட்டியான உலோகம். இதனை எளிதில் கம்பிகளாக நீட்டலாம்; தகடுகளாகத் தட்டலாம்.

(1) டான்ட்டலம் செஞ்சூட்டு நிலையில் எளிதில் ஹைட்ரஜனை உறிஞ்சி ஒரு ஹைட்ரைடைத், Ta H, தருகிறது. இந்த ஹைட்ரைடை வெற்றிடத்தில் சூடேற்றினால் உறிஞ்சப்பட்ட ஹைட்ரஜன் வெளியேற்றப்படுகிறது.

(2) நன்கு பிளக்கப்பட்ட நிலையிலுள்ள டான்ட்டலத்தைக் காற்றில் நன்கு சூடேற்றினால் அது கனலொளி வீசுகிறது (glows). டான்ட்டலம் தகடுகளை 400°-க்குச் சூடேற்றப்படும்போது அவற்றில் மஞ்சள் நிறம் உண்டாகிறது; பின்னர் இது சாம்பல் நிறமாக மாறுகிறது. மேலும் சூடேற்றப்படும்போது டான்ட்டலம் பென்டாக்ஸைடு உண்டாகிறது.



$$4Ta + 5O_2 \longrightarrow 2Ta_2O_5$$

(3) டான்ட்டலம் நீரில் பாதிக்கப்படுவதில்லை. ஆனால் செஞ்சூட்டு நிலையில் இது நீரினைச் சிதைவுறச் செய்யும். வெளிவரும் ஹைட்ரஜன் எளிதில் தீப்பற்றி எரிகிறது.

(4) டான்ட்டலம் அமிலங்களில் கரைவதில்லை. நைட்ரிக் ஹைட்ரோ-ஃபுளூரிக் அமிலங்களின் கலவையைக் கொண்டு இதனைக் கரைக்கலாம். இது இராஜத் திராவகத்தின் செயற்பாட்டிற்கும் எளிதில் உள்ளாவதில்லை. உருக்கப்பட்ட காரங்களினால் எளிதில் கரைக்கப்படுகிறது.

(5) சோடியம், பொட்டாசியம் போன்ற உலோகங்களுடன் உலோகக் கலவைகளைத் தருவதில்லை. மெர்க்குரியுடன் ரசக் கலவையையும் உண்டாக்குவதில்லை. உருக்கப்பட்ட டான்ட்டலத்தில் மாலிப்டினம், குரோமியம் முதலியன எளிதில் கரையும்.

9-37. பண்புகள்

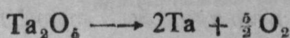
டான்ட்டலம் மிகச் சிறந்த இயந்திர நுட்பத்தன்மைகளும் அரிமானத் தடையும் கொண்டு திகழ்வதால் இது பல துறைகளிலும் பயன்படுகிறது. *(1)* துருபிடிக்காத, உறுதிப்பாடுடைய கருவிகளைச் செய்ய டான்ட்டலம் பயன்படுகிறது. அறுவை மருத்துவம், பல் மருத்துவம் ஆகியவற்றில் பயன்படும் கருவிகள், ஊசிகள் போன்றவற்றைத் தயாரிக்க இவ்வுலோகம் ஏற்றதாக உள்ளது. *(2)* சிலவகை கனல் ஒளிர்வு விளக்குகளில் டான்ட்டலம் நுண்ணிழைகளாகப் பயன்படுகிறது; எனினும் டங்ஸ்ட்டன் இழைகளே இவற்றைவிட பயன் மிக்கவைகளாகும். *(3)* வெற்றிடக் குழாய்களின் உட்பகுதிகளைச் செய்ய டான்ட்டலம் பயன்படுகிறது. அண்மைக் காலத்தில் இத்துறையில் டான்ட்டலத்தின் பயன் பெருகி வருகிறது. *(4)* உயர்ந்த அதிர்வெண் கொண்ட ரேடியோ, ரேடார் கருவிகளைச் செய்வதில் டான்ட்டலம் பயன்படலாம். *(5)* ப்யூட்டோ டையீன் என்னும் கரிமச் சேர்மத்தின் தயாரிப்பில் பொட்டாசியம் டான்ட்டலம் ஃபுளூரைடு வினை வேக மாற்றியாகச் செயல்படுகின்றது. *(6)* புறச் சிவப்பு நிழற்படத் தொழிலில் (infra-red photography) தூய டான்ட்டலம் ஆக்ஸைடு பயன்படுத்தப் படுகிறது.

9-38. சேர்மங்கள்

டான்ட்டலத்தின் சேர்மங்கள் ஐந்திணைதிறன் கொண்ட டான்ட்டலத்திலிருந்தே பெறப்பட்டனவாகும்.

(i) டான்ட்டலம் பென்டாக்ஸைடு, Ta_2O_5: தூய நிலையிலுள்ள டான்ட்டலத்தை ஆக்ஸிஜனில் நன்கு சூடேற்றும்போது இப்பென்டாக்ஸைடு உண்டாகிறது. டான்ட்டலம் சல்ஃபைடைக் காற்றில் வறுத்தும் இதனைப் பெறலாம். பென்டா குளோரைடை நீராற் சிதைவுறச் செய்து, பின்னர் எடுத்துச் சாம்பலாக்கி பென்டாக்ஸைடைத் தயாரிக்கலாம்.

பென்டாக்ஸைடு வெண்ணிறத் தூளாகும். (அடர்த்தி 8·02). இது நீரிலும் அமிலங்களிலும் (ஹைட்ரோ-ஃபுளூரிக் நீங்கலாக) கரையாது. இது காற்றில் சூடேற்றும் போதோ குளோரின், ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு, சல்ஃபர் ஆவி ஆகியவற்றுடன் சூடேற்றும் போதோ மாற்றமேதும் அடைவதில்லை. வெற்றிடத்தில் செஞ்சூட்டு நிலைக்குச் சூடேற்றப்படும்போது ஆக்ஸிஜனை இழக்கிறது:

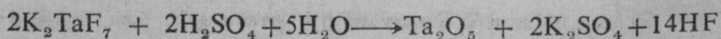


$$Ta_2O_5 \longrightarrow 2Ta + \tfrac{5}{2}O_2$$

ஹைட்ரஜனில் சூடேற்றப்படும்போது நியோபியம் பென்டாக்ஸைடைப் போல டான்ட்டலம் பென்டாக்ஸைடு, டை யாக்ஸைடாக ஒடுக்கமடைவதில்லை. பென்டாக்ஸைடை அம்மோனியா வாயுவில் சூடேற்றும்போது நைட்ரைடு உண்டாகிறது. உருக்கப்பட்ட நிலையிலுள்ள பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடில் பென்டாக்ஸைடு கரைந்து நீரில் கரையும் பொருளைத் தருகிறது.

(ii) டான்ட்டலேட்டுகள்: டான்ட்டலம் பென்டாக்ஸைடைக் காரஉலோக ஹைட்ராக்ஸைடு அல்லது கார்பனேட்டுடன் உருக்கி டான்ட்டலேட்டுகளைத் தயாரிக்கலாம். இவை நியோபேட்டுகளையொத்த அமைப்புடையவை. மிகுதியான சோடியம் கார்பனேட்டுடன் உருக்கப்படும்டான்ட்டலம் பென்டாக்ஸைடானது நியோபியன் பென்டாக்ஸைடை விட மெதுவாக வினைபுரிகிறது; ஆனால் முடிவில் அதே போன்ற ஆர்த்தோ உப்பை, Na_3TaO_4, தருகிறது. மெட்டா-டான்ட்டலேட்டுகளின் பண்புகள் பெரும்பாலும் மெட்டா-நியோபேட்டுகளை ஒத்துள்ளன; இருவகைச் சேர்மங்களும் ஒத்த வடிவுடையன. நீரியக் கரைசல்களில், வீரியக் கார நிலையிலுங்கூட, பென்டா-டான்ட்டலிக் அமிலத்தின், $H_7[Ta_5O_{16}]$, அயனிகளே உள்ளன (Jander, 1925). நீரேறிய படிகவடிவிலுள்ள டான்ட்டலேட்டுகள் இவ்வமிலத்தின் உப்புக்களாக இருந்தால் பென்டா-டான்ட்டலேட்டுகள், $M^I_7Ta_5O_{16}.mH_2O$, எனக் கருதலாம்; இவ்வாறு இல்லாவிடில் ஹெக்ஸா டான்ட்டலேட்டுகள், $M^I_8Ta_6O_{19}.nH_2O$-ஆக இருக்க வேண்டும், நீரில் கரையக்கூடிய பொட்டாசியம் உப்பானது தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது (Windmaisser, 1941). இதில்$K_2O:Ta_2O_5$-ன் விகிதம் 7:5 அல்லது 8:6. ஆகும் கார உலோக டான்ட்டலேட்டுகள் எளிதில் நீராற் சிதைவடைகின்றன.

தூயநிலையில் எளிதில் கிடைக்கும் டான்ட்டலத்தின் சேர்மமான பொட்டாசியம் ஃபுளுரோ டான்ட்டலேட்டைச் $K_2[TaF_7]$ சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தைக் கொண்டு சிதைவடையச் செய்து டான்ட்டலிக் அமிலத்தைத் தயாரிக்கலாம்.

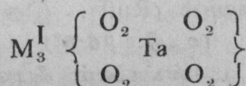


$$2K_2TaF_7 + 2H_2SO_4 + 5H_2O \longrightarrow Ta_2O_5 + 2K_2SO_4 + 14HF$$

இவ்வாறு தயாரிக்கப்படும் டான்ட்டலிக் அமிலத்தில் உறிஞ்சப்பட்ட சில மாசுகளும் கலந்திருக்கும்.

(iii) பெராக்ஸி டான்ட்டலேட்டுகள்: டான்ட்டலம் பென்டாக்ஸைடும் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடும் சேர்ந்து உருக்கப்பட்டு நீரில் கரைக்கப்பட்ட கரைசலுடன் ஹைட்ரஜன்

பெராக்ஸைடு வினைபுரிந்து பொட்டாசியம் பெராக்ஸி டான்ட்டலேட், $K_3TaO_8 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ கிடைக்கிறது. கரைசலுடன் ஆல்கஹாலைச் சேர்த்தால் இவ்வுப்பு நன்கு பிளவுபட்ட நிலையில் வெண்ணிற வீழ் படிவாகப் படிகின்றது. இதனையொத்த அமைப்புடைய உப்புக்களை மற்ற எதிர்அயனிகளிலிருந்தும் பெறமுடியும். இச்சேர்மங்கள் 4 வினைத்திறமுடைய ஆக்ஸிஜன் அணுக்களைக் கொண்டுள்ளன. இவற்றின் அமைப்பைக் கீழ்வருமாறு குறிப்பிடலாம்:



$$M_3^I \left\{ \begin{matrix} O_2 & & O_2 \\ & Ta & \\ O_2 & & O_2 \end{matrix} \right\}$$

அதாவது, ஆர்த்தோ டான்ட்டலேட்டுகளிலுள்ள 4 ஆக்ஸிஜன் அணுக்களை 4 பெராக்ஸி உறுப்புகள் கொண்டு பதிலீடு செய்து இவை பெறப்படுகின்றன.

பொட்டாசியம் பெராக்ஸி டான்ட்டலேட்டுடன் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தை வினைபுரியச் செய்து பெராக்ஸி-டான்ட்டலிக் அமிலம் தயாரிக்கப்பட்டது. இதன் அமைப்பு $HTaO_4$-ஆகும்; இதில் ஒரு வினைத்திறமுடைய ஆக்ஸிஜன் அணு உள்ளது.

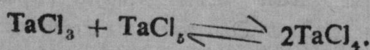
(vi) டான்ட்டலம் பென்டா-குளோரைடு, $TaCl_5$ டான்ட்டலத்தை அல்லது டான்ட்டலம் கார்பைடு, நைட்ரைடு, சல்ஃபைடு போன்றவற்றை குளோரினில் எரித்து பென்டா குளோரைடைப் பெறலாம். டான்ட்டலம் பென்டாக்ஸைடானது பாஸ்ஃபரஸ் பென்டா குளோரைடு, கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு, கார்பனைல் குளோரைடு போன்ற சில குளோரைடுகளின் வினை புரிந்தும் இச்சேர்மம் உண்டாகலாம். இது ஒரு மஞ்சள்நிறப் பொருளாகும் (அடர்த்தி 3·68; உ.நி. 216 5°). இதனை ஆக்ஸிஜனில் பதங்கமாக்கும்போது சிதைவுற்று டான்ட்டலம் பென்டாக்ஸைடை உண்டாக்குகிறது. இம்மாற்றத்தில் ஆக்ஸி-குளோரைடு ஏதும் இடைநிலைப் பொருளாக உண்டாவதில்லை என்பது குறிப்பிடதக்கது. இதே போன்று நீரினல் நீராற் சிதைவுறுதலுக்கு ஆளாகும்போது உடனடியாக பென்டாக்ஸைடும், ஹைட்ரஜன் குளோரைடும் கிடைக்கின்றன. $TaCl_5$-ஐ அலுமினியத்துடன் சூடேற்றும்போதும் அது டெட்ரா-குளோரைடாக ஒடுக்கமடைகிறது; இதன் ஆவியை குளிர்விக்கும்போது கறுப்புநிறப் படிகங்கள் கிடைக்கின்றன. இவை நீரிலிருந்து ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றும் (Schaifer & Grau, 1954). குறைந்த வெப்பநிலைகளில் டான்ட்டலம் பென்டா குளோரைடு அம்மோனியாவுடன் கூடி 12—, 10 —, 7— அம்மோனியேட்டுகளை உண்டாக்கும் (Spacu, 1937) .7 அம்மோனியா மூலக்கூறுகளைக் கொண்ட சேர்மம் 0°-ல்

சிதைவுற்று $Ta(NH_2)_2Cl_3.3NH_3$-ஐத் தருகிறது. பென்டா குளோரைடு, பென்டா ஃபுளூரைடைப் போல இரட்டை உப்புக்களை உண்டாக்குவதில்லை.

(v) டான்ட்டலம் பென்டா ஃபுளூரைடு, TaF_5: டான்ட்டலம் பென்டா குளோரைடிற்கும் நீர்ம ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடிற்கும் இடையே ஏற்படும் ஹாலஜன் பரிமாற்றத்தினல் டான்ட்டலம் பென்டா ஃபுளூரைடைத் தயாரிக்கலாம் (Ruff). இது நிறமற்ற பட்டகங்களாகக் கிடைக்கிறது. (உ.நி. 96·8°) இதனையே பிளாட்டினக் குழாயில் பேரியம் டான்ட்டலம் ஃபுளூரைடை, $3BaF_2 \cdot 2TaF_5$, சூடேற்றி, P_2O_5 மீது உலர்த்தப்பட்ட காற்றினைச் செலுத்தித் தயாரிக்கலாம் (Hahn). ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலத்திலுள்ள டான்ட்டலம் பென்டாக்ஸைடின் கரைசல்களிலிருந்து பென்டா-ஃபுளூரைடைத் தயாரிக்க முடியாது. ஆனல் ஃபுளூரோ டான்ட்டலேட்டுகள் என்னும் அணைவுச் சேர்மங்கள் ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலத்தில் கரைந்துள்ள டான்ட்டலம் அல்லது டான்ட்டலிக் அமிலக் கரைசல்களிலிருந்து எளிதில் கிடைக்கின்றன. பெரும்பாலான ஃபுளூரோ டான்ட்டலேட்டுகள் $2M^IF.\ TaF_5$ வகையைச் சேர்ந்தவை. இவை தவிர $M^IF \cdot TaF_5$ என்ற வகைச் சேர்மங்களும் $3NaF \cdot TaF_5$ என்ற அமைப்புடைய சோடியம் உப்பும் உள்ளன. முதல் வகையைச் சேர்ந்த பொட்டாசிய உப்பு $2KF \cdot TaF_5$ தனது குறைந்த கரைதிறனல் டான்ட்டலத்தை நியோபியம், டைட்டேனியம் ஆகியவற்றிலிருந்து பிரிக்கப் பயன்படுகிறது. ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலத்தில் கரைந்துள்ள டான்ட்டலம் பென்டாக்ஸைடு கரைசலில் பொட்டாசியம் அயனிகள் சேர்க்கப்படும்போது பொட்டாசியம் உப்பு உடனடியாக உண்டாகிறது. இது சாய்சதுர ஊசிகளாகக் கிடைக்கிறது.

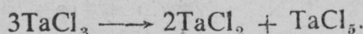
9-39. டான்ட்டலத்தின் குறைந்த இணைதிறன் சேர்மங்கள்

(i) டான்ட்டலம் குளோரைடுகள்: டான்ட்டலம் பென்டா குளோரைடை அலுமினியத் தூளுடன் 300°-ல் காற்று நீக்கப்பட்டு சீல் செய்யப்பட்ட குழாயில் சூடேற்ற வேண்டும். சிறிது அலுமினியம் குளோரைடைச் சேர்த்து வினையினைத் துவக்க உதவுகிறது (Ruff 1925). டான்ட்டலம் (III) குளோரைடு, $TaCl_3$ இம்முறையில் எளிதில் உண்டாகிறது. இது மிகுதியாக உள்ள $TaCl_5$–உடன் மீண்டும் வினைபுரிந்து டெட்ரா குளோரைடைக் $TaCl_4$, கொடுக்கிறது:



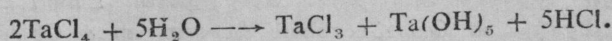
$$TaCl_3 + TaCl_5 \rightleftharpoons 2TaCl_4.$$

டான்ட்டலம் பென்டா குளோரைடை *350—400°*-யிலேயே காய்ச்சி வடித்து அகற்றிவிட்டால் தூய டான்ட்டலம் டிரை குளோரைடு தங்கி நிற்கும். வெப்பநிலையை மேலும் உயர்த்தினால் *(500—600°)* டிரை குளோரைடு மீண்டும் பென்டா-குளோரைடாகப் பிளக்கிறது.



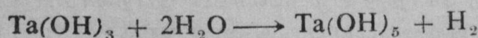
$$3TaCl_3 \longrightarrow 2TaCl_2 + TaCl_5.$$

மேற்கூறிய குளோரைடுகள் சாதாரண வெப்பநிலையில் திண்மங்கள், பச்சை நிறமுடையவை. நீருடன் வினைபுரிவதில் இவை ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்று வேறுபடுகிறது. டெட்ரா-குளோரைடு நீருடன் வினைபுரிந்து சிதைவுறுகிறது.



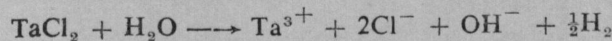
$$2TaCl_4 + 5H_2O \longrightarrow TaCl_3 + Ta(OH)_5 + 5HCl.$$

டிரை-குளோரைடு எவ்வித மாற்றமுமின்றி நீரில் கரைந்து பச்சை நிறக் கரைசலைத் தருகிறது; கரைசலுடன் OH^- அயனிகளைச் சேர்க்கும்போது பச்சைநிற நீரேறிய களி (hydrogel) வீழ்படிவாகின்றது. இது அமிலங்களிலும், மிகுதியான கடுங்காரங்களிலும் கரைகிறது. இதன் ஈரியல்பு (amphoteric) அலுமினியம் ஹைட்ராக்ஸைடை ஒத்துள்ளது. எனினும் இது விரைந்து ஆக்ஸிஜனேற்றமடையும் தன்மையைக் கொண்டுள்ளது; நீருடன் கொதிக்க வைக்கும்போது டான்ட்டலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.



$$Ta(OH)_3 + 2H_2O \longrightarrow Ta(OH)_5 + H_2$$

டை-குளோரைடு நீரில் கரைவதில்லை. ஆனால் குளிர்ந்த நீருடன் வினைபுரிந்து டான்ட்டலம் (III) சேர்மமாக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகிறது; அப்போது ஹைட்ரஜன் வெளியிடப்படுகிறது.



$$TaCl_2 + H_2O \longrightarrow Ta^{3+} + 2Cl^- + OH^- + \tfrac{1}{2}H_2$$

மிகுதியான ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைக் கொண்டுள்ள டான்ட்டலம் (III) குளோரைடு கரைசலை வெற்றிடத்தில் ஆவியாக்கினால் மூவினைதிறனுடைய டான்ட்டலத்தைக் கொண்டுள்ள நிலையான குளோரின் சேர்மமொன்று, $Ta_3Cl_7O.3H_2O$, அடியில் படிகின்றது. ஒரு மூலக்கூறில் 3-மூவினைதிறனுடைய டான்ட்டலம் அணுக்களைக் கொண்ட பல பெறுதிகளை மேற்கூறிய சேர்மத்திலிருந்து தயாரிக்கலாம்.

(ii) டான்ட்டலம் கார்பைடுகள்: டான்ட்டலம் இரு கார்பைடுகளை உண்டாக்குகிறது. மஞ்சள் நிறமுடைய TaC பாறை உப்பு

உள்ளமைப்புக் கொண்ட படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது (TiC, ZrC ஆகியவற்றைப்போல). Ta_2C என்பது சாம்பல் நிறமுடையது, இதன் படிகங்களில் டான்ட்டலம் அணுக்கள் அறுகோண நெருங்கி அடக்கிய அமைப்பாக (h.c p) கொண்டுள்ளன.

(iii) டான்ட்டலம் நைட்ரைடு, TaN: டான்ட்டலத்தை நைட்ரஜன் சூழலில் சூடேற்றும்போது இது சாம்பல்நிறத் தூளாகக் கிடைக்கிறது.

9-40. பகுப்பாய்வு

டான்ட்டலம் நியோபியத்தை பெரிதும் ஒத்துள்ளது. அடர் ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலத்தில் கரைந்துள்ள டான்ட்டலிக் அமிலக் கரைசலுடன் பொட்டாசியம் ஃபுளூரைடைச் சேர்க்கும் போது படிகமாகக் கிடைக்கும் பொட்டாசியம் ஃபுளூரா-டான்ட்டலேட் K_2TaF_7 அதனையொத்த நியோபியம் சேர்மத்தைவிடக் குறைந்த கரைதிறனுடையது. நியோபியம் சேர்மம் வெதுவெதுப்பான நீரில் கரைந்து $K_2[NbOF_5]$-ஆக மாற்றப்படும் பொட்டாசியம் ஃபுளூரோ-டான்ட்டலேட் கொதிக்கும் நீருடன் மிகமிகச் சிறிதளவே கரையும் கார உப்பைத் தருகிறது.

ஆக்ஸலேட்டா-டான்டலேட் அணைவுச் சேர்மங்கள் ஆக்ஸலேட்டோ-நியோபேட் அணைவுச் சேர்மங்களைவிட எளிதில் சிதைவுறும் நீராற் சிதைவினல் விடுவிக்கப்படும் டான்ட்டலிக் அமிலத்தை டானின் (Tanin) சேர்த்து வீழ்படிவாகப் பெறலாம். டானினுடன் இது மஞ்சள் நிறமுடைய பரப்பு-ஊன்றுகை சேர்மத்தைக் (adsorbtion compound or complex) கொடுக்கிறது. நியோ அமிலம் கரைசலின் PH மதிப்பு அதிகமாக இருக்கும்போது மட்டுமே சிவப்பு நிறமுடைய டானின் பரப்பு-ஊன்றுகைச் சேர்மத்தை உண்டாக்குகின்றது.

10. VI-B-துணைத்தொகுதித் தனிமங்கள்

10–1. தனிம வரிசை அட்டவணையிலுள்ள ஆருவது தொகுதியின் இடைநிலைத் தனிமங்களுடைய துணைத்தொகுதி (VI-B) குரோமியம், மாலிப்டினம், டங்ஸ்ட்டன் ஆகிய உலோகங்களைக் கொண்டுள்ளது. இவற்றின் சில பண்புகள் கீழே தரப்பட்டுள்ளன;

10–2. இம்மூன்று தனிமங்களில் முதலிரண்டும் d^5s^1–எலெக்ட்ரான் அமைப்பைக் கொண்டுள்ளன; எனினும் குரோமியம் மற்ற தனிமங்களிலிருந்து பல வகைகளில் மாறுபடுகிறது. குரோமியம் குறைந்த மின்னேற்றமுடைய அயனிகளை (Cr^{2+} ; Cr^{3+}) உண்டாக்குகிறது; இதன் அயனிகள் குறைந்த ஆரங்களை உடையவை Cr^{4+}, Cr^{6+}). Cr^{2+} ; Cr^{3+} அயனிகள் மாலிப்டினம், டங்ஸ்ட்டன் ஆகியவற்றின் அணு, அயனி ஆரங்கள் ஒன்றையொன்று நெருக்கமாக ஒத்துள்ளன; இதன் விளைவாக இவ்விரு உலோகங்களும் பல பொதுப்பண்புகளைக் கொண்டுள்ளன. IV-B V-B தொகுதிகளைப் போலவே இத்தொகுதியிலும் லாந்தனைடு சுருக்கத்தின் விளைவு காணப்படுகிறது.

	Cr	Mo	W
அணு ஆரம், M (Å)	1.17	1·29	1·30
அயனி ஆரம் M^{3+} (Å)	0·64	—	—
M^{4+} (Å)	0·55	0·68	0·68
M^{6+} (Å)	0·52	0·62	0·67

இவற்றின் முதல் அயனியாக்கும் அழுத்தங்கள் இடைநிலை உலோகங்களைப்போல மிக உயர்வாக இல்லை; ஆனல் இவை

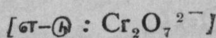
VI–B–துணைத்தொகுதி உலோகங்களின் பண்புகள் :

	Cr	Mo	W
அணு எண்	22	42	74
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	[Ar].$3d^5.4s^1$	[Kr]·$4d^5$ $5s^1$	[Xe]·$4f^{14}$ $5d^4$·$6s^2$
அணு எடை எண்	51·99	95·94	183-85
அடர்த்தி (கி/மி.லி.)	7·1	10·4	19·3
உருகுநிலை, (°C)	1920	2620	3370
கொதிநிலை, (°C)	2600	4600	5700
அணுப் பருமன்	7.3	9·4	9·5
அணுஆரம் M, (Å)	1·17	1·29	1·30
அயனி ஆரம் M^{6+}, (Å)	0·52	0·62	0·67
அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம் I(e.v)	6·76	7·18	7·98
” ” II	16·49	15·2	14·0
” ” III	30·95	27·0	24·1
” ” IV	49·6	40·5	35·4
” ” V	73·2	56 0	48·0
ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள்	–2,–1,0,1,**2,3**, 4,5,**6**.	–2,0,1,**2,3**,4, 5,**6**	–2,0,1,2,3,4, 5,**6**
படிகஅணிக்கோவை	பொருள்-மைய கனசதுரம் (b. c. c.)		

எளிதில் செயலறு நிலையை அடைவதால் இவ்வுலோகங்கள் வினைத்திறமற்றவை, அரிமானத்திற்கு உட்படாதவை. குரோமியம் ஒரு திறன்மிக்க ஒடுக்கி; மாலிப்டினம் சுமாரான ஒடுக்கியாகும். ஆனால் V-B-உலோகங்களைப்போலவே இவற்றின்மீது படியும் ஆக்ஸைடு

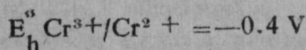
படலம் இவ்வுலோகங்களின் வினைத்திறத்தைக் குறைத்து விடுகின்றன.

மாலிப்டினமும் டங்ஸ்ட்டனும் அவற்றின் சேர்மங்களில் பொதுவாக + 6 மின்னேற்றத்தைக் கொண்டுள்ளன; ஆனால் குரோமியத்தில் குறைந்த மின்னேற்ற எண்ணான + 3 பெரிதும் காணப்படுகிறது. உயர்ந்த மின்னேற்ற நிலையில் தனிமங்களைக் கொண்டுள்ள உப்புக்கள் திறன்மிக்க ஆக்ஸிஜனேற்றிகளாகும்.


[எ–டு : $Cr_2O_7{}^{2-}$]

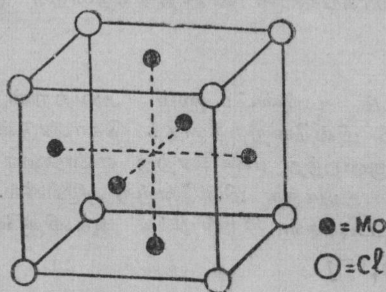
Cr^{3+} அயனியானது முதல் இடைநிலைத் தொடர் உலோகங்களின் M^{3+} அயனிகளுடன் அதாவது Ti^{3+}, V^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+} ஆகியவற்றுடன்—தொடர்புடையது. இவ் வயனிகளில் முதலிரண்டும் ஒடுக்கிகளாகும்; Cr^{3+} அயனிக்கு அடுத்துள்ள கடைசி மூன்றும் ஆக்ஸிஜனேற்றிகளாகும். $3d^1$-எலெக்ட்ரான் அமைப்புடைய Ti^{3+} அயனியும், $3d^2$-அமைப்பு கொண்ட V^{3+} அயனியும் மந்தவாயு நிலையை அடைய எலெக்ட்ரான்களை இழக்க நேரிடுகிறது; ஆனால் Mn^{3+} ($3d^4$), Fe^{3+} ($3d^5$), (CO^{3+} ($3d^6$) ஆகியவை எலெக்ட்ரான்களைப் பெற்று 3d-ஷெல்லை நிரப்புகின்றன. பாதி-நிரம்பிய (half-filled) d-ஷெல் நிலையானது Fe^{3+} அயனி இதனைக் குறைந்த திறனுடன் செய்து முடிக்கிறது. ஆனால் V^{3+} க்கும் Mn^{3+} க்கும் இடையேயுள்ள Cr^{3+} அயனியானது Fe^{3+} அயனியை விடக் குறைந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற இயல்புடையதாகும்.

குரோமியம் (II) அயனிகள் நீரியக் கரைசலில் திறன்மிக்க தீவிர ஒடுக்கிகளாகும்.


$E_h^{\circ}\ Cr^{3+}/Cr^{2+} = -0.4\ V$

இந்த ஏற்ற-ஒடுக்க மின்னழுத்தம் (Redox potential) நீரை ஒடுக்குவதைக் குறிக்கும் அளவிற்கு குறைந்தாக உள்ளது. குரோமியம் (II) கரைசலானது வாயுக்களின் கலவையிலிருந்து ஆக்ஸிஜனை முழுவதும் அகற்றிவிடும்.

$MOCl_2$ என்னும் முற்றுரு வாய்பாடுடைய மாலிப்டினம் சேர்மத்தில் எளிய MO^{2+} அயனிகள் கிடையாது. இதன் அமைப்பு $[MO_6Cl_8]_4.Cl_4$ ஆகும். சிக்கலான அமைப்புடைய இந்த எதிர் அயனி கன சதுர வடிவங் கொண்டது. இதன்



படம் 47. $Mo_6Cl_8^{4+}$–அயனியின் உள்ளமைப்பு

எட்டு மூலைகளில் குளோரின் அணுக்களும் ஆறு முகப்பு மையங்களில் மாலிப்டினம் அணுக்களும் அமைந்துள்ளன. [படம்: 47] டங்ஸ்ட்டன் இதனைப்போன்ற சேர்மத்தை உண்டாக்கு கிறது; ஆனால் ராஜத் திராவகத்திலும் நிலையாகவுள்ள MO– அணைவுச் சேர்மத்தைப் போலன்றி இது எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைகிறது.

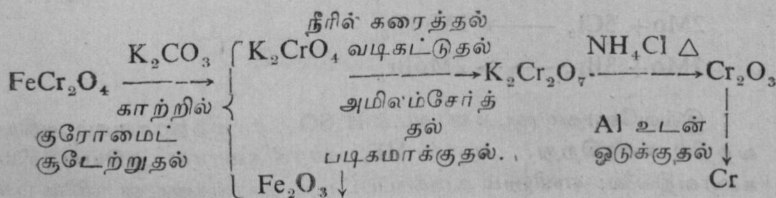
மூன்று நேர் மின்னேற்றமுடைய (+ 3) மாலிப்டினம் சேர் மங்கள் உள்ளன; இவைகளெல்லாம் சேர்மங்களைப் போல திறன்மிக்க ஒடுக்கிகளாகும். இவற்றையொத்த எளிய டங்ஸ்ட் டன் சேர்மங்கள் கிடையாது; ஆனால் W^{III}-இதன் அணைவுச் சேர்மங்கள் உள்ளன. மாலிப்டினமும் டங்ஸ்ட்டனும் குளோ ரைடுகள், ஆக்ஸைடுகள், சல்ஃபைடுகள் ஆகியவற்றில் நான்கு நேர் மின்னேற்றத்தைக் கொண்டுள்ளன. MoO_2, WO_2 ஆகியவை உருத்திரிவடைந்த ரூட்டைல் அமைப்பைக் கொண்டுள்ளன; MOS_2 அடுக்குக் கூட்டமைப்பு உடையது.

+5 நிலை டங்ஸ்ட்டனை விட மாலிப்டினத்தில் அதிகமாகக் காணப்படுகிறது. உலோகத்தைக் குளோரினில் சூடேற்றிப் பெறப்படும் $MoCl_5$ மாலிப்டினத்தின் மிக உயர்ந்த குளோரைடு ஆகும். +5 மின்னேற்ற எண்ணுடைய Mo, W அணைவுச் சயனைடுகள் மிக்க நிலையானவை; இவை பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டினாலும் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைவதில்லை. மாலிப்டினமும் டங்ஸ்ட்டனும் +6 நிலையை எளிதாக எய்துகின் றன; அவற்றின் டிரையாக்ஸைடுகள், ஹெக்ஸா-ஃபுளூரைடுகள் H_2Mo_4 என்னும் வாய்ப்பாடுடைய அமிலங்கள் ஆகியவை இதற்கான எடுத்துக்காட்டுகளாகும். VI-B-தொகுதியில் ஹெக்ஸா குளோரைடான WCl_6– தனித்தன்மை வாய்ந்தது (Uniqne); இது யுரேனியத்தின் ஹெக்ஸா ஃளூபுரைடை, UCl_6, ஒத்துள்ளது.

10-3 உலோகங்கள்

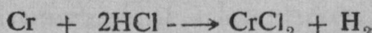
எளிதாக கிடைக்கும் குரோமியம், டங்ஸ்ட்டன் ஆகியவற்றின் α வடிவங்களைப் போலவே மாலிப்டினமும் பொருள்-மைய கன சதுர (b.c.c) உள்ளமைப்புடையது. இவை தவிர அறுகோண நெருங்கி அடக்கிய (h.c.p.) அமைப்புடைய β-குரோமியமும், முகப்பு மைய கனசதுர (f.c.c) அமைப்புடைய β-டங்ஸ்ட்டனும் உள்ளன. இவ்வுலோகங்கள் வெள்ளி போன்று வெண்ணிறமுடையவை; இவை தூயநிலையில் மென்மையானவை, ஆனால் இவற்றின் உலோகக் கலவைகள் மிகவும் கடினமானவை. இவ்வுலோகங்களின் உருகுநிலைகள் மிகவும் உயர்ந்தவை; டங்ஸ்ட்டனின் உருகுநிலை மற்றெந்த உலோகத்தின் உருகுநிலையையும்விட அதிகமாகும்.

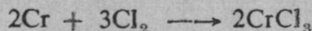
குரோமியம் பூமியின் மேலோட்டில் (சுற்கோளத்தில்) 0·02% உள்ளது. இது குரோமைட் அல்லது குரோம் அயர்ன் தாதுவிலிருந்து, $FeO \cdot Cr_2O_3$, தயாரிக்கப்படுகிறது. இச்சேர்மத்தைக் கார்பனுடன் ஒடுக்கிப் பெறப்படும். ஃபெர்ரோ குரோம் என்பது அயர்ன் குரோமியம் உலோகக் கலவையாகும்; இது துருப்பிடிக்கா எஃகு (stainless steel) செய்வதில் பெரிதும் பயன்படுகிறது. அயர்னிலிருந்து விடுபட்ட தனிநிலையில் குரோமியத்தைத் தயாரிக்க வேண்டுமானல் குரோமைட் முதலில் கரையும் குரோமேட்டாக மாற்றப்பட்டு, பின்னர் செஸ்க்கியாக்ஸைடு. Cr_2O_3, ஆகவும் முடிவில் உலோகமாகவும் பெறப்படுகிறது:



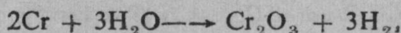
குரோமியம் செயலறுநிலையில் அரிமானத்தடை உடையது. எனவே இது ஃபெர்ரஸ் உலோகங்கள் மீது பாதுகாப்பான மின் முலாம் பூசவும், துருவேருத எஃகுகள் செய்யவும் பயன்படுகிறது. இவ்வுலோகம் நீர்த்த Hcl, H_2SO_4 ஆகியவைகளில் மெதுவாகக் கரைகிறது; HNO_3-ல் கரைவதேயில்லை. சூடான HCl, சூடான அடர் H_2SO_4 ஆகியவற்றில் விரைவாகக் கரைகிறது. இது Cl_2Br_2 ஆகியவற்றுடன் சூடேற்றப் படும்போதும், ஆக்ஸிஜனுடன்

ஆக்ஸி-ஹைட்ரஜன் சுடரின் வெப்பநிலையிலும், நீருடன் செஞ்சூட்டு நிலையிலும் வினைபுரிகிறது:

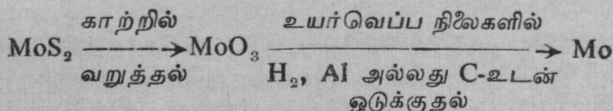

$$Cr + 2HCl \longrightarrow CrCl_2 + H_2$$


$$2Cr + 3Cl_2 \longrightarrow 2CrCl_3$$

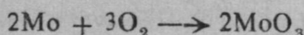

$$4Cr + 3O_2 \longrightarrow 2Cr_2O_3$$


$$2Cr + 3H_2O \longrightarrow Cr_2O_3 + 3H_2,$$

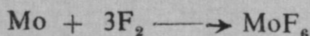
மாலிப்டினம் பூமியின் கற்கோளத்தில் 10^{-4} % அளவு கிடைக்கிறது; இது மாலிப்டினைட் தாதுவாகக், MoS_2, கிடைக்கிறது. இத்தாதுவிலிருந்து மாலிப்டினம் பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது:

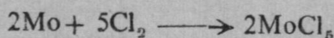

$$MoS_2 \xrightarrow[\text{வறுத்தல்}]{\text{காற்றில்}} MoO_3 \xrightarrow[\text{H}_2\text{, Al அல்லது C-உடன் ஒடுக்குதல்}]{\text{உயர்வெப்ப நிலைகளில்}} Mo$$

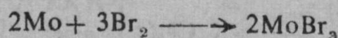
மாலிப்டின உலோகம் எஃகினைக் கட்டுறுதியாக்கவும், மின்சார பல்புகளிலுள்ள நுண்ணிய டங்ஸ்ட்டன் இழைகளைத் தாங்கும் கம்பிகளாகவும் பயன்படுகிறது. இது செஞ்சூட்டில் ஆக்ஸிஜனில் எரிகிறது:


$$2Mo + 3O_2 \longrightarrow 2MoO_3$$

இது ஹாலஜன்களுடன் வினைபுரிந்து ஹாலைடுகளைத் தருகிறது:


$$Mo + 3F_2 \longrightarrow MoF_6$$

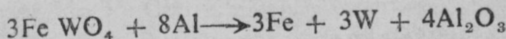

$$2Mo + 5Cl_2 \longrightarrow 2MoCl_5$$


$$2Mo + 3Br_2 \longrightarrow 2MoBr_3$$

இவ்வுலோகம் சூடான அடர் H_2SO_4, ராஜத்திராவகம் ஆகியவற்றில் கரைகிறது. ஆனால் HF, காரக் கரைசல் ஆகியவற்றில் கரைவதில்லை; எனினும் உருக்கப்பட்டக் காரங்களுடன் வினை புரிகிறது.

டங்ஸ்ட்டன் பூமியின் கற்கோளத்தில் 10^{-4} அளவு காணப்படுகிறது. ஷீலைட், உல்ஃப்பிரமைட் ஆகியவை டங்ஸ்ட்டனின் முக்கியமான தாதுக்களாகும். உலகில் உற்பத்தியாகும் டங்ஸ்ட்டனில் 90% ஃபெர்ரஸ் உலோகக் கலவைகளை, குறிப்பாக இயந்திரக் கருவிகள் செய்யப் பயன்படும் எஃகுகளை (tool steels), தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது. இதற்கு உதவும் ஃபெர்ரோ-டங்ஸ்ட்டன் நன்கு அடர்வாக்கப்பட்ட ஃபெர்பெரைட் தாதுவை, $FeWO_4$,

அலுமினியத்தூளுடன் அனல் முறையில் ஒடுக்கித் தயாரிக்கப்படுகிறது:

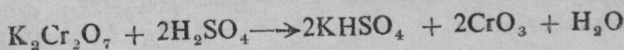


$$3FeWO_4 + 8Al \longrightarrow 3Fe + 3W + 4Al_2O_3$$

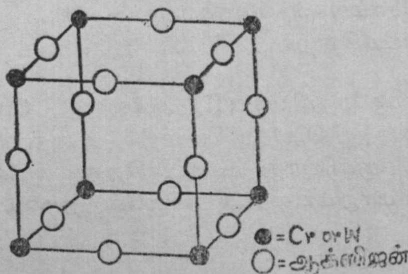
உல்ஃபிரமைட் அல்லது ஷீலைட் தாதுவை அனல்மிகு நிலக்கரி (anthracite), அல்லது கல்கரியுடன் (coke) சேர்த்து வில் உலையில் ஒடுக்கியும் டங்ஸ்டனைத் தயாரிக்கலாம். இது மாலிப்டினம் போன்ற வினைத்திறமுடையது. ஆனால் குளோரினுடன் வினைபுரியும்போது ஹெக்ஸா-குளோரைடு, WCl_6, உண்டாகிறது; புரோமினுடன் வினைபுரிந்து WBr_6-ஐத் தருகிறது.

10-4. ஆக்ஸைடுகள்

MoO_3, WO_3 ஆகிய டிரை-யாக்ஸைடுகளை அந்த உலோகங்கள், அவற்றின் ஏனைய ஆக்ஸைடுகள் அல்லது சல்ஃபைடுகளைக் காற்றில் அல்லது ஆக்ஸிஜனில் சூடேற்றித் தயாரிக்கலாம். CrO_3 குறைந்த நிலைத் தன்மை உடையது; டை-குரோமேட்டின் தெவிட்டிய கரைசலுடன் அடர் H_2SO_4-ஐச் சேர்த்து இதனைப் பெறலாம்:



$$K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2KHSO_4 + 2CrO_3 + H_2O$$



படம் 48. CrO_3-ன் உள்ளமைப்பு

MoO_3, WO_3 – ஆகியவற்றின் உள்ளமைப்பு படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது [படம்: 48].

CrO_3 அல்லது CrO_2Cl_2 ஆக்ஸிஜனில் மெதுவாகச் சிதைவுற்று ஒரு திண்மத்தைத் தருகிறது; X–கதிர் ஆய்வு காந்த அளவீடுகளிலிருந்து இத் திண்மம் Cr_5O_{13} எனத் தெரிகிறது. இது மேலும் சிதைவுறும்போது மாறுபடும் அமைப்புடைய $CrO_{2.38}$–$CrO_{2.48}$ உண்டாகிறது; முடிவில் ரூட்டைல் உள்ளமைப்பு கொண்ட CrO_2–கிடைக்கிறது.

MoO_3-ஐ உயர் வெப்ப நிலையில் ஹைட்ரஜனைக் கொண்டு ஒடுக்கும்போது ஊதாநிற MoO_5-ம் முடிவில் ஊதாநிற MoO_2-ம் உண்டாகின்றன; WO_3 ஒடுக்கப்படும்போது முதலில் நீலநிற W_2O_5 உண்டாகி, பின்னர் பழுப்புநிற WO_2 கிடைக்கிறது. ஸிங்க். SO_2-போன்ற ஒடுக்கிகளைக் கொண்டு மாலிப்டிக், டங்ஸ்டிக் அமிலங்களை ஒடுக்கும்போது கிடைக்கும் நீலநிறச் சேர்மங்களின் அமைப்பு தெரியவில்லை.

சூடான டங்ஸ்ட்டேட் கரைசலுடன் HCl-ஐச் சேர்க்கும் போது கரையாத, மஞ்சள்நிற அமிலம், H_2WO_4, பிரிகிறது; குளிர்ந்த கரைசலில் கரையும் தன்மையுள்ள, நிறமற்ற $H_2WO_4 \cdot H_2O$ கிடைக்கிறது. குளிர்ந்த அம்மோனியம் மாலிப்டேட் கரைசலுடன் நைட்ரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் மஞ்சள்நிற $MoO_3 \cdot H_2O$ உண்டாகிறது. இதனைச் சூடேற்றினுல் நிறமற்ற H_2MoO_4-ஆக மாற்றப்படுகிறது.

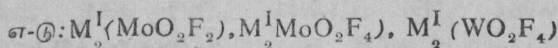
குரோமுயம் (III) ஆக்ஸைடு Cr_2O_3, உலோகம் ஆக்ஸிஜனேற்றம் அடையும்போது அல்லது அம்மோனியம் டை-குரோமேட் வெப்பச் சிதைவுறும்போது உண்டாகிறது. இது Al_2O_3-ஐப் போல கோரண்டம் உள்ளமைப்புடையது. இவ்விரு உலோகங்களின் அயனி ஆரங்கள் ($Al^{3+} = 0{\cdot}50Å$; $Cr^{3+} = 0{\cdot}64Å$) போதுமான அளவு ஒத்தவையாக இருப்பதால் பல ஒத்த வடிவுடைய சேர்மங்கள்-எடுத்துக்காட்டாக ஃபுளூரைடுகள், படிகாரங்கள் உண்டாகின்றன.

கறுப்புநிற குரோமியம் (II) ஆக்ஸைடு, CrO, குரோமியம் ரசக்கல்வையிலிருந்து மெர்க்குரியை நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தால் கரைத்துப் பிரிக்கும்போது உண்டாகிறது; இவ்வினையில் குரோமியம் CrO-ஆக மாறும்வரை ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகிறது.

10-5- ஹாலைடுகள்

மாலிப்டினம், டங்ஸ்ட்டன் ஆகியவற்றின் ஹெக்ஸா-ஃபுளூரைடுகள் எளிதில் ஆவியாகும் நீர்மங்களாகும். [கொதி நிலைகள் முறையே 35°, 19.6°]. இவை எளிதில் நீராற் சிதைவுற்று மாலிப்டிக், டங்ஸ்டிக் அமிலங்களைத் தருகின்றன. டங்ஸ்ட்டன் ஹெக்ஸா-குளோரைடு, WCl_6, ஒரு திண்மமாகும். இவ்வுலோகங்கள் MO_2Cl_2 என்னும் ஆக்ஸி-குளோரைடுகளைத் தருகின்றன. குரோமைல் குளோரைடு, CrO_2Cl_2, என்னும் நீர்மம் உடனடியாக நீராற் சிதைவுறும்; ஆனுல் திண்ம நிலையிலுள்ள MoO_2Cl_2 நீரில் கரைந்து MoO_2^{2+}, $2Cl^-$ அயனிகளாகப் பிரிகிறது.

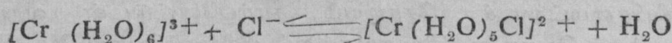
ஆக்ஸி-ஃபுளூரைடுகளான $MoOF_4$, MoO_2F_2, WOF_4, ஆகியவை திண்மங்களாகும். இவை பல ஆக்ஸோ ஃபுளூரோ–அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகின்றன.



எ-டு: $M^I_2(MoO_2F_2)$, $M^I_2MoO_2F_4)$, $M^I_2\,(WO_2F_4)$

$MoCl_5$, WBr_5-ஆகியவை மிக்க நிலையான பென்டா-ஹாலைடு களாகும்; இவை உயர்ந்த அழுத்தத்தில் நேரடிச் சேர்க்கையினால் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

குரோமியம் நான்கு ஹாலஜன்களுடனும் டிரை-ஹாலைடுகளைத் தருகிறது. $CrCl_3$ கரைசலின் நிறம் வெப்ப நிலையையும் குளோரைடு அயனியின் அடர்வையும் பொருத்து மாறுபடும். குளிர்ந்த நீர்த்த கரைசலில் எண்முக $[Cr\ (H_2O)_6]^{3+}$ அயனி ஊதா நிறத்தைத் தருகிறது. இதனுடன் குளோரைடு அயனியைச் சேர்த்து சூடேற்றினால் $[Cr\ (H_2O)_5Cl]^{2+}$ அயனியைக் கொண்ட பச்சைநிறக் கரைசல் கிடைக்கிறது:



$$[Cr\ (H_2O)_6]^{3+} + Cl^- \rightleftharpoons [Cr\ (H_2O)_5Cl]^{2+} + H_2O$$

குரோமியம் (III) குளோரைடு கரைசல்களிலிருந்து $CrCl_3$. H_2O-ன் மூன்று ஐசோமெர்கள் படிகங்களாகத் தயாரிக்கப் பட்டுள்ளன.

(i) ஊதாநிற $Cr\ (H_2O)_6Cl_3$,

(ii) வெளிர் பச்சைநிறமான $[Cr\ (H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$,

(iii) ஆழ்ந்த பச்சைநிறமுடைய $[Cr(H_2O)_4Cl_2]\ Cl.\ H_2O$.

இவை Ag NO_3-உடன் வினைபுரிந்து வீழ்படிவாக்கப்படுவதில் வேறுபடுகின்றன: ஐசோமெர் (i) லிருந்து குளோரின் முழுவதும் (ii) லிருந்து மூன்றில் இரண்டு பகுதியும், (iii) லிருந்து மூன்றி லொரு பகுதியும் வீழ்படிவாகின்றன. மூன்றாவது ஐசோமெரின் எதிர் அயனியிலுள்ள குளோரின் அணுவிற்கும். கதிரியக்க Cl^- அயனிகளுக்குமிடையே பரிமாற்றம் மிக மெதுவாக நிகழ்கிறது (Vander Straaten & Aten 1954).

10-6. குரோமேட்டுகள், மாலிப்டேட்டுகள், டங்ஸ்ட்டேட்டுகள்:

கார உலோக குரோமேட்டுகள் காரக் கரைசல்களிலிருந்து மட்டுமே படிகங்களாகக் கிடைக்கின்றன; pH-குறைவாக இருக்கும்போது டை-குரோமேட்டுகள் உண்டாகின்றன:



$$2CrO_4^{2-} + 2H_3O^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 3H_2O$$

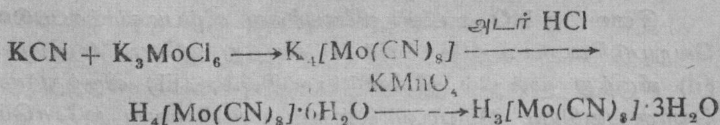
எனினும் கரையாத குரோமேட்டுகளான Ag_2CrO_4, $BaCrO_4$, $PbCrO_4$ ஆகியவை அமிலக் கரைசல்களிலிருந்து வீழ்படிவாகின்றன.

MCr_3O_8 என்னும் வாய்பாடுடைய குரோமியத்தின் கார உலோக சேர்மங்கள் 350°-ல் டை குரோமேட்டை CrO_3-உடன் சிலமணி நேரம் சூடேற்றித் தயாரிக்கப்படுகின்றன (Suchow, Fankuchen & Ward, 1952).

இயல்பான மாலிப்டேட்டுகளும், டங்ஸ்டேட்டுகளும் பொதுவாகக் காணப்படுவதில்லை. MoO_3-ஐ மிகுதியாகவுள்ள சூடான அடர் அம்மோனியாவில் கரைத்து பின்னர் கரைசலைக் குளிர்வித்தால் $(NH_4)_2MoO_4$ படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது; ஆனால் ஏறத்தாழ நடுநிலையான கரைசலிலிருந்து கிடைக்கும் உப்பு $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot4H_2O$ ஆகும். பல்-நேர் அயனிகளை (Polyanions) உண்டாக்கும் தன்மை டங்ஸ்ட்டனில் சிறப்பாகக் காணப்படுகிறது. உல்ஃபிரமைட்டைச் சோடியம் கார்பனேட்டுடன் வறுத்து கிடைக்கும் பொருளை நீரில் கரைத்துப் பிரிக்கும்போது $Na_{10}W_{12}O_{41}\cdot28H_2O$ என்னும் சேர்மம் கிடைக்கிறது.

10-7. அணைவுச் சேர்மங்கள்

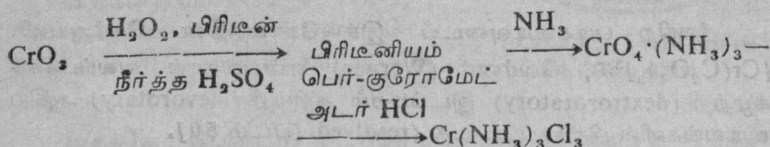
மாலிப்டினமும் டங்ஸ்ட்டனும் பெரும்பாலான சேர்மங்களில் 8-ஒருங்கிணைதலைக் காட்டுகின்றன. ஆக்டா-சயனோ மாலிப்டிக் (V) அமிலம், $H_3[Mo(CN)_8]\cdot3H_2O$, ஆக்டா-சயனோ மாலிப்டிக் (IV) அமிலம், $H_4[Mo(CN)_8]6H_2O$ ஆகியவை படிகங்களாகத் தனியே பிரிக்கப்பட்டுள்ளன:



$$KCN + K_3MoCl_6 \longrightarrow K_4[Mo(CN)_8] \xrightarrow{\text{அடர் HCl}} H_4[Mo(CN)_8]\cdot6H_2O \xrightarrow{KMnO_4} H_3[Mo(CN)_8]\cdot3H_2O$$

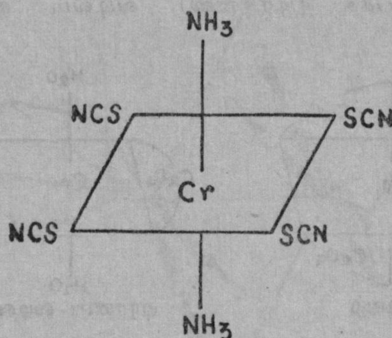
ஆக்டா-சயனோ டங்ஸ்ட்டிக் (V) அமிலம், $H_3[W(CN)_8]\cdot6H_2O$, தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது. மேற்கூறிய அமிலங்களின் உப்புக்களும் கிடைக்கப் பெற்றுள்ளன; $[W(CN)_8]^{4-}$ அணைவு அயனியைக் கொண்டுள்ள சில சயனோ-டங்ஸ்ட்டேட்டுகள் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன. 8-ஒருங்கிணைதலுடைய Mo, W-இன் வேறு சில அணைவுச் சேர்மங்களும் உள்ளன; ஃபுளூரோ-அணைவுகள், M_2MoF_8, M_2WF_8 [M=K, Rb, Cs] பொருத்தமான ஹெக்ஸா-ஃபுளூரைடைக் கார உலோக-ஃபுளூரைடுகளுடன் குளிர்வித்து தயாரிக்கப்படுகின்றன (Cox, Sharp & Sharpe, 1956).

குரோமியம் பல அம்மினோ-அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்கு கிறது. கருஞ்சிவப்பு நிறமுடைய குளோரோ பென்டா-அம்மீன் குரோமியம் (III) டை-குளோரைடு, $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ என்னும் அணைவு நீரில் $CrCl_2$, NH_4Cl, NH_3 ஆகியவைகளுடைய கரைசலின் வழியே காற்றைக் குமிழியிடச் செய்து தயாரிக்கப் படுகிறது. இதனுடைய அடர் கரைசலை அம்மோனியாவுடன் வினைப்படுத்தினால் இது மஞ்சள்நிற ஹெக்ஸா-அம்மீன் குரோமியம் (III) டிரை குளோரைடாக, $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, மாற்றப்படுகிறது. ஊதா நிறமுள்ள டை-குளோரோ டெட்ரா-அம்மீன் குரோமியம் (III) குளோரைடும், $[Cr(NH_3)_4Cl_2]\,Cl$, டிரை-அம்மீனும், $Cr(NH_3)_3\,Cl_3$, உள்ளன. டிரை-அம்மீன் கீழ்க்கண்ட வினைகளைக் கொண்டு தயாரிக்கப்பட்டது.



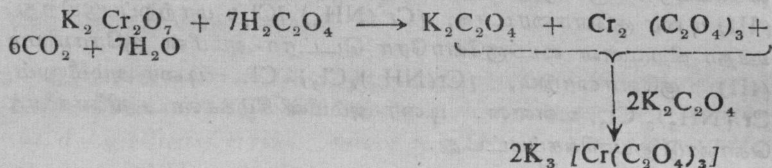
குரோமியம் சயனோ-, தயோ சயனட்டோ-அணைவுச் சேர்மங் களையும் உண்டாக்குகிறது. இவற்றில் ரெய்னிக்கே உப்பு (Reinecke's salt), $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]\,H_2O$, குறிப்பிடத் தகுந்தது.

இது $(NH_4)_2Cr_2O_7$-ஐ உருக்கப்பட்ட NH_4SCN-உடன் மெதுவாகச் சேர்ந்து பின்னர் ஆல்கஹாலிலிருந்து படிகமாக்கிப் பெறப்படுகிறது. ரெய்னிக்கே உப்பிலுள்ள எண்முக $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]^-$ அயனியின் அமைப்பு படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது. [படம் : 49.]



படம் 49. $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ அயனியின் உள்ளமைப்பு

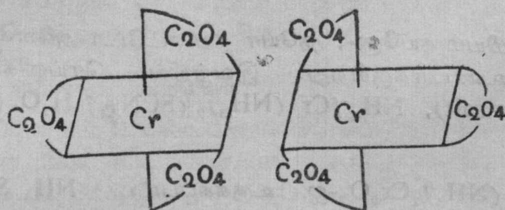
குரேமியம் (III)—ன் சில ஆக்ஸலட்டோ-அணைவுகளும் குறிப்பிடத் தக்கனவாகும். பொட்டாசியம் டிரை-ஆக்ஸ லேட்டோ குரோமேட் (III), $K_3Cr\ (C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$, என்பதனை $K_2Cr_2O_7$-ஐ ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தில் ஒடுக்கிப் பெறப்பட்ட கரைசலுடன் பொட்டாசியம் ஆக்ஸலேட்டைச் சேர்ப்பதன் மூலம் தயாரிக்கலாம்,



$$K_2Cr_2O_7 + 7H_2C_2O_4 \longrightarrow K_2C_2O_4 + Cr_2\ (C_2O_4)_3 + 6CO_2 + 7H_2O$$

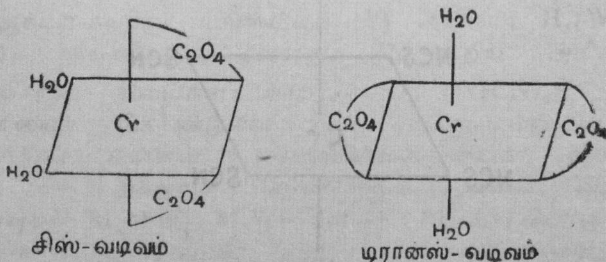
$$\xrightarrow{2K_2C_2O_4} 2K_3\ [Cr(C_2O_4)_3]$$

நீலநிற படிகவடிவுடைய இச் சேர்மத்தின் நேர்அயனி, $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$, வெர்னர் (Werner) என்பவரால் வலப்பக்கச் சுழற்றி (dextrorotatory) இடப்புறம் சுழற்றி (laevorotary) ஆகிய வடிவங்களில் பிரிக்கப்பட்டது (resolved [படம் 50].



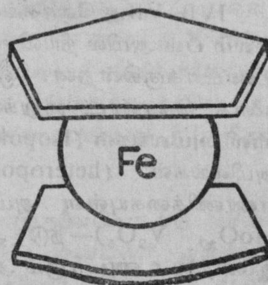
படம் 50. $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ அயனியின் d-,l-வடிவங்கள்

பொட்டாசியம் டை-ஆக்ஸலட்டோ டை-அக்குவோ குரோ மேட், $K[Cr(C_2O_4)_2\ (H_2O)_2]$, இருவடிவங்களில் ஒரு பக்க (சிஸ்) வடிவம், மறுபக்க (டிரான்ஸ்) வடிவம் காணப்படுகிறது [படம் 51].



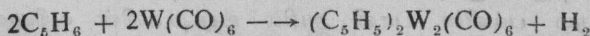
படம் 51. $[Cr\ (C_2O_4)_2\ (H_2O)_2]^-$ அயனியின் வடிவங்கள்

குரோமியம் ஒரு சைக்ளோ-பென்டாடையீனைல் (Cyclo pentadienyl) சேர்மத்தைத் தருகிறது. இது ஃபெர்ரோசீன் (ferrocene) எனப்படும் டை-சைக்ளோ பென்டா டையீனைல் அயர்ன் (II)-ஐ $(C_5H_5)_2 F_2$, ஒத்துள்ளது [படம் 52]. சைக்ளோ பென்டா டையீனைல் சோடியம், டெட்ரா ஹைட்ரா ஃபியூரானிலுள்ள நீரற்ற குரோமியம் (II) குளோரைடுடன் வினைபுரிந்து செந்நிற $(C_2H_5)_2Cr$-ஐத் தருகிறது. இதனை ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்து $(C_2H_5)_2 Cr^+$ அயனியைக் கொண்டுள்ள சேர்மங்கள் எளிதில் தயாரிக்கப் படுகின்றன (cotton & Wilkinson, 1954).



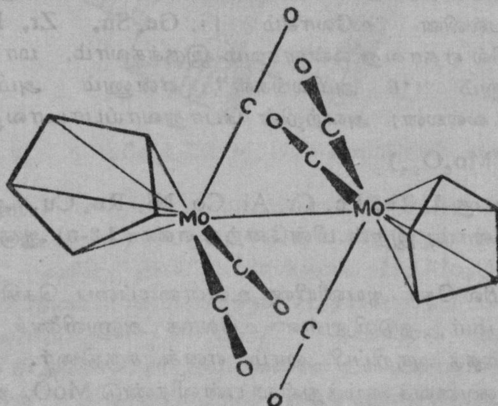
படம் 52. பெர்ரோசின் உள்ளமைப்பு

சைக்ளோ-பென்டா டையீனை மாலிப்டினம் அல்லது டங்ஸ்ட்டன் கார்பனைலுடன் சேர்த்து 300°-க்குச் சூடேற்றப்பட்ட குழாயின் வழியே செலுத்தினால் டை-சைக்ளோ பென்டா டையீனைல் ஹெக்ஸா கார்பனைல் உண்டாகிறது (Wilkinson, 1954).



$$2C_5H_6 + 2W(CO)_6 \longrightarrow (C_5H_5)_2W_2(CO)_6 + H_2$$

இச் சேர்மங்கள் வாயுநிலை ஒருபடி மூலக்கூறாக உள்ளன; டயாகாந்தத் தன்மையுடையவை. இவைகளின் உள்ளமைப்பில் நேரடியாகப் பிணைக்கப்பட்டுள்ள உலோக அணுக்களுக்கு அப்பால் இரண்டு C_5H_5 தொகுதிகள் சமச்சீரற்ற முறையில் அமைந்துள்ளன. மூன்று CO ஈந்திணைகளும் ஒவ்வொரு உலோக அணுவிலிருந்து பரவி, C_5H_5 தொகுதியிலிருந்து தள்ளி அமைந்துள்ளன [படம் 53].



படம் 53. $(C_5H_5)_2MO_2(CO)_6$-ன் உள்ளமைப்பு

10-8. பாலி அமிலங்கள் (Poly acids)

IVB, VB உலோகங்களின் வீரியமற்ற அமிலங்கள் சுருக்க வினை மூலம் பல அமில நீரிலி மூலக்கூறுகளைக் கொண்ட நேர் அயனிகளை உண்டாக்குகின்றன. ஒரே வகையான அமில நீரிலி மூலக்கூறுகளைக் கொண்ட குறுக்கப்பட்ட (condensed) அமிலங்கள் ஓரின பாலி அமிலங்கள் (Isopoly acids) எனப்படுகின்றன. பல்லின பாலி-அமிலங்கள் (heteropoly acids) எனப்படுபவை மாறுபடும் எண்ணிக்கையுள்ள அமில நீரிலி மூலக்கூறுகளும்—(எ-டு WO_3, MoO_3, V_2O_5)—நடு அணுவை வழங்கும் மற்ருெரு அமிலமும் இணைந்து உண்டாகும் அணைவுச் சேர்மங்களாகும்.

மாலிப்டினமும் டங்ஸ்ட்டனும் பலவித (பல்லின) பாலி அமிலங்களை (heteropoly acids) உண்டாக்குகின்றன. பண்பறி பகுப்பு முறையில் பாஸ்ஃபேட்டிற்கான அம்மோனியம் மாலிப்டேட் சோதனையில் கிடைக்கும் மஞ்சள்நிற வீழ்படிவு $(NH_4)_2H(PMo_{12}O_{40}) H_2O$ ஆகும். (Stockdale 1958). அவ்வீழ்படிவை நீர்த்த NH_4NO_3-ஆல் கழுவும்போது அது $(NH_4)_3 (PMo_{12}O_{40})$ ஆக மாறுகிறது. இந்த மாலிப்டோ பாஸ்ஃபேட் மாலிப்டினம் உண்டாக்கும் பல்லின பாலி அமில உப்புக்களின் வரிசையில் ஒன்ருகும். மற்றும் சில எடுத்துக்காட்டுகளாவன:

$H_4(SiMo_{12}O_{40})$, 12-மாலிப்டோ-சிலிசிக் அமிலம்
$H_3(AsMo_{12}O_{40})$, 12 மாலிப்டோ–ஆர்சினிக் அமிலம்
$H_5(B W_{12}O_{40})$, 12-டங்ஸ்ட்டோ-போரிக் அமிலம்

இவைகளெல்லாம் "12-அமிலங்கள்" எனப்படும்; இவற்றி லுள்ள பல்லின உலோகம் Ti, Ge, Sn, Zr, Hf, Th, Ce ஆகியவற்றில் ஏதாவது ஒன்ருகவும் இருக்கலாம். மாலிப்டினமும் டங்ஸ்ட்டனும் "6 அமிலங்கள்" என்னும் அமிலங்களையும் உண்டாக்க வல்லன; அவற்றின் பொதுவாய்பாடாவது:

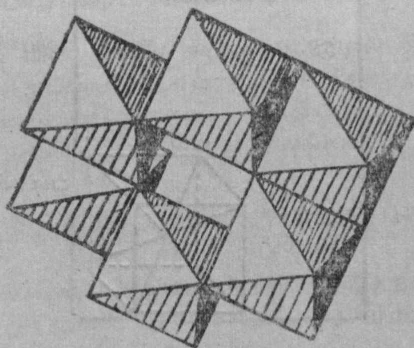
$Hn(M\ Mo_6O_{24})$

M-என்பது I, Te, Fe, Cr, Al, Co, Ni, Ru, Cu, அல்லது Mn ஆக இருக்கலாம்; இதன் மின்னேற்ற எண் (12-n) ஆகும்.

12-அமில நேர் அயனியின் உள்ளமைப்பை கெகின் (Keggin 1934) என்பவர், நடுவிலுள்ள உலோக அணுவினைச் சுற்றியுள்ள நான்முகியாகக் குறிப்பிடலாம் எனக் கருதினர். நடுவிலுள்ள உலோக அணுவைச் சூழ்ந்துள்ள பன்னிரண்டு MoO_6 அல்லது WO_6 எண்முகிகள் அமைந்துள்ளன. ஒவ்வொரு நான்முகியின் மூலையும் மூன்று எண்முகிகளால் பகிர்ந்து கொள்ளப்படுகின்றன. ஒவ்

வொரு எண்முகியும் ஒரு ஆக்ஸிஜனை தனது அருகிலுள்ள எண்முகிகளுடன் பகிர்ந்து கொள்கிறது; விளைவாக உண்டாகும் நான்கு Mo_3 13 தொகுதிகள் மூலைகளைப் பகிர்ந்துக் கொண்டு $[XMo_{12}O_{40}]^{8-n}$ அயனியைத் தருகின்றன. [n என்பது X என்ற தனிமத்தின் மின்னேற்ற எண்ணாகும்] இவ்வகை நேர்அயனியில் பெரிய திறந்த வெளிகள் உள்ளமையால் நீர்மூலக்கூறுகளை உட்படுத்துதல் (inclusion) இயலுகிறது; உண்மையில் பல நீரேறிகள் உள்ளன.

6-அமிலங்களின் உள்ளமைப்பிற்கு இதனையொத்த விளக்கத்தை ஆண்டெர்சென் (Anderson, 1937) என்பவர் தந்தார். ஆறு MoO_6-எண்முகிகள் தமது முனைகளைப் பகிர்வதன் மூலம் இணைந்து அறுகோண வளைவடிவ அமைப்பை (annulus) உண்டாக்குகின்றன. இதன் நடுவில் பல்லின அணுவைச் சுற்றி பிணைப்புக்களின் எண்முக அமைப்பு உள்ளது. 6-அமிலங்களின் நடுவிலுள்ள அணுக்களெல்லாம் எண்முக அமைப்பையே காட்டுகின்றன. (படம் 54.) பொட்டாசியம், அம்மோனியம் மாலிப்டோ-டெல்லூரேட்டுகள் இவ்வமைப்பைக் கொண்டுள்ளன என ஈவான்ஸ் (Evans, 1948) கண்டார்.



படம் 54. 6-அமிலத்தில் MoO_6 எண்முகியின் அமைப்பு

மேற்கூறிய பல்லின பாலி-அமிலங்களைத் தவிர ஓரினபாலி (பல்) அமிலங்களும் (Isopoly acids) உள்ளன. இவற்றில் பாராமாலிப்டேட்டுகளின் தாய் அமிலங்களும் $H_6[Mo_7O_{24}]$, பாராடங்ஸ்ட்டேட்டுகளின் அமிலங்களும் $H_5[HW_6O_{21}]$ பொதுவாகக் காணப்படுவனவாகும். $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ அயனியின் உள்ளமைப்பு மேற்கூறிய 6-அமில நேர் அயனிகளின் உள்ளமைப்பைப் போன்றது; நடுவில் எண்முக வடிவில் ஒருங்கிணைந்துள்ள Mo-அணு அமைந்துள்ளது.

10·(a). டங்ஸ்ட்டன்

(Tungsten)

அணு எண்	74	183.92	அணு எடை எண்
அடர்த்தி கி./மி.லி.	19·3	6,5,4,3,2	ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை
உருகுநிலை, –°C	3370 W டங்ஸ்ட்டன்	1·7	எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
கொதி நிலை, –°C	5930	7·98	அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	[Xe]$4f^{14}$ $5d^{4}.6s^{2}$		படிகக் கூட்டமைப்பு

10-9. வரலாறு

1781-ல் ஷீல் (Scheele) என்ற விஞ்ஞானி 'டங்ஸ்ட்டன்' என்ற (ஷீலேட்டு என தற்போது அழைக்கப்படுவது) கனிமத்தை ஆய்ந்த போது அதில் டங்ஸ்ட்டன் அல்லது டங்ஸ்ட்டன் ஆக்ஸைடு என்ற புதியபொருள் இருப்பதைக் கண்டுபிடித்தார். 1783-ல் ஸ்பானிஷ் விஞ்ஞானிகள் இருவர் உல்ஃபிரமைட் என்ற தாதுவில் அதே ஆக்ஸைடு இருப்பதைக் கண்டறிந்து, பின்னர் அதனை உலோக மாக ஒடுக்குவதிலும் வெற்றி கண்டனர். இப்புதிய உலோகம் 'டங்ஸ்ட்டீன்', 'உல்ஃபிரமைட்டு' ஆகிய தாதுக்களில் உள்ளதால் ஜெர்மன் மொழியில் 'உல்ஃபிரம்' (Wolfram) என்றும், ஆங்கில,

பிரெஞ்சு நாட்டு வழக்கில் 'டங்ஸ்ட்டன்' என்றும் அழைக்கப் படுகிறது. பண்டைய நாளில் பயன் குறைந்து விளங்கிய இவ் வுலோகத்தைப் பற்றிய அறிவு அண்மைக் காலத்தில் எஃகுத் தொழிலில் உலோகத்தின் முக்கிய பங்கு காரணமாக விரைந்து வளர்ச்சியுற்றுள்ளது.

10-10. தோற்றம் *(கனிப்பொருளியல்)*

டங்ஸ்ட்டன் தனிமநிலையில் இயற்கையில் காணப்படுவதில்லை: இது பூமியின் மேலோட்டில் தழற்பாறைகளில் சுமார் 10^{-3}—10^{-4} % உள்ளது. இத்தனிமம் பெரும்பாலும் டங்ஸ்டேட்டு களாகக் கிடைக்கிறது. இதன் முக்கிய தாதுக்களாவன:

(1) உல்ஃபிரமைட், (Wolframite)......(Fe, Mn) WO_4........ 75·6% WO_3.

(2) ஷீலைட், (Scheelite)............... $CaWO_4$...80% WO_3.

(8) டங்ஸ்டைட் (Tungstite) ....$WO_3.H_2O$.

(4) டங்ஸ்ட்டினைட் (Tungstenite) ...WS_2.

(5) ஸ்டோல்ஸைட், (Stolzite)... ...$PbWO_4$.

(6) ஃபெர்பெரைட் (Ferberite)... $FeWO_4$.

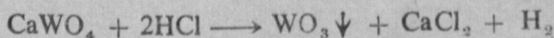
டங்ஸ்ட்டனின் முக்கிய தாதுக்கள் முதல் இரண்டும் ஆகும் இவை சைனு, ஜப்பான், பர்மா, போர்ச்சுகல், மலேயா ஆகிய நாடுகளில் காணப்படுகின்றன. இந்தியாவில் பீகார், மேற்கு வங்காளம், ராஜஸ்தான் ஆகிய மாநிலங்களில் டங்ஸ்ட்டன் கனி மங்கள் கிடைக்கின்றன.

10-11. பிரித்தெடுத்தல்

டங்ஸ்ட்டன் டிரை-யாக்ஸைடைப் பிரித்தெடுத்தல்: இயற்கையில் அகப்படும் தாதுவில் டின்-ஸ்டோன் (Tinstone) எனப்படும் வெள்ளீயத் தாதுவும் கலந்திருக்கும்; எனவே தாதுவை நன்கு பொடியாக்கிய பின்னர் மின்-காந்த உருளைகளைப் பயன்படுத்தி டின்ஸ்டோன் போன்ற மாசுகளைப் பிரித்தெடுத்து (electro magnetic separation) தாதுவை அடர்ப்பிக்க வேண்டும். உல்ஃபிரமைட் தாதுவில் அயர்னும் கலந்திருப்பதால் அது காந்தத்தால் கவரப் படும் தன்மையுடையது; மாசுவாக கலந்துள்ள டின்-ஸ்டோன் காந்த இயல்பற்றது: ஷீலைட் தாது காந்த இயல்பற்றது; ஆனல் இதனுடன் டின்-ஸ்டோன் கலந்திருப்பதில்லை.

(1) ஷீலைட் தாதுவிலிருந்து: (i) ஷீலைட் தாதுவில் சுமார் **80·6% WO_3 உள்ளது; மாலிப்டினம் ஆக்ஸைடு, MoO_3 மாசாகக்**

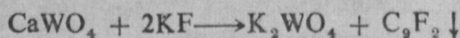
கலந்துள்ளது. ஷீலைட் தாதுவை அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் (அல்லது நைட்ரிக்) அமிலத்துடன் சேர்த்து சூடேற்றினுல் அது எளிதில் சிதைவுறுகிறது; நீரேறிய டங்ஸ்ட்டன் டிரையாக்ஸைடு வீழ்ப்படிவாகிறது.



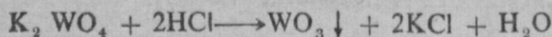
$$CaWO_4 + 2HCl \longrightarrow WO_3\downarrow + CaCl_2 + H_2$$

இதனை வடிகட்டிப் பிரித்தெடுத்துக் கழுவிய பின்னர் அம்மோனியாவில் கரைத்து, கரைசலுடன் அமிலத்தைச் சேர்க்கும் போது டிரை-யாக்ஸைடு மீண்டும் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது.

(ii) ஷீலைட் தாதுவைப் பொட்டாசியம் ஃபுளூரைடுடன் வினைப்படுத்தும்போது நீரில் கரையும் பொட்டாசியம் டங்ஸ்ட்டேட் உண்டாகிறது. கரையாத கால்சியம் ஃபுளூரைடு வடிகட்டி அகற்றப்படுகிறது. வடி நீருடன் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் டங்ஸ்ட்டன் டிரை-யாக்ஸைடு வீழ்ப்படிவாகக் கிடைக்கிறது.



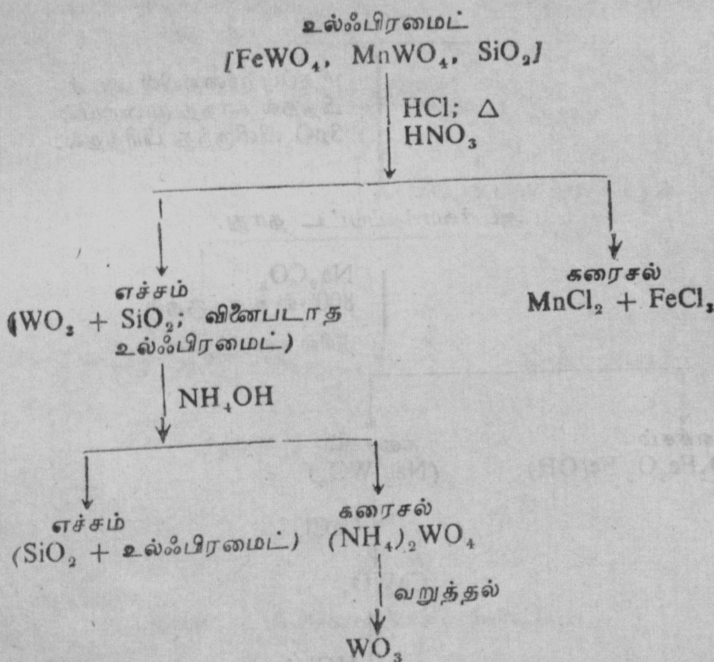
$$CaWO_4 + 2KF \longrightarrow K_2WO_4 + C_9F_2\downarrow$$



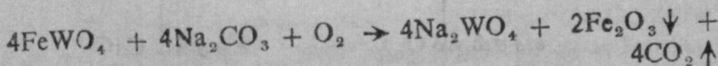
$$K_2\,WO_4 + 2HCl \longrightarrow WO_3\downarrow + 2KCl + H_2O$$

(2) உல்ஃபிரமைட் தாதுவிலிருந்து (i) தூளாக்கப்பட்ட தாது, மிதப்பு முறை, மின் காந்த முறை ஆகியவற்றைக் கையாண்டு அடர்ப்பிக்கப்படுகிறது. தாதுவுடன் அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்துக் சூடேற்றிக் கரைக்கப்படுகிறது. இவ்வாறு பல தடவைகள் செய்த பின்னர் சிறிது நைட்ரிக் அமிலம் சேர்த்து சூடேற்றினுல் தாதுவில் கலந் துள்ள அயர்ன் + ஃபெர்ரிக் உப்பாக கரைக்கப்படுகிறது. இவ்வாருக அயர்ன், மாங்கனீஸ் முதலியவை கரைசலாக மாறிவிடும். இவற்றை வடிக்கட்டி எடுத்த பின்னர் கிடைக்கும் எச்சம் மஞ்சள் நிறமாகக் இருக்கும். இதில் வினைப்படாத உல்ஃபிரமைட், டங்ஸ்ட்டன் டிரை-யாக் ஸைடு, சிலிக்கா ஆகியவை அடங்கியுள்ளன. இதனுடன் அம்மோனியா நீர்மத்தைச் சேர்த்துக் குலுக்கினுல் டிரை-யாக் ஸைடு கலந்து விடும்; இக் கரைசலை அடர்வித்தால் அமோனியம் டங்ஸ்ட்டேட், $(NH_4)_2WO_4$ படிகமாகிறது. இப்படிகங்களை வறுத்தால் தூய டங்ஸ்ட்டன் டிரை-யாக்ஸைடு கிடைக்கிறது.

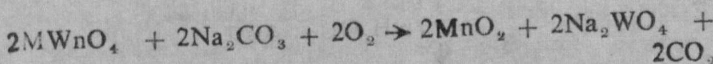
(ii) தூளாக்கப்பட்ட உல்ஃபிரமைட்டுடன் மிகுதியான சோடியம் கார்பனேட், சோடியம் நைட்ரேட் ஆகியவற்றைச்



சேர்த்து நீரில் கரைத்தால் சோடியம் டங்ஸ்ட்டேட் கரைசலில் கலந்திருக்கும்; கரையாத பொருளை வடிகட்டிப் பிரித்துவிடலாம்.

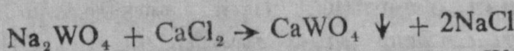


$$4FeWO_4 + 4Na_2CO_3 + O_2 \rightarrow 4Na_2WO_4 + 2Fe_2O_3 \downarrow + 4CO_2 \uparrow$$

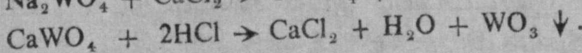


$$2MWnO_4 + 2Na_2CO_3 + 2O_2 \rightarrow 2MnO_2 + 2Na_2WO_4 + 2CO_2$$

கரைசலுடன் கால்சியம் குளோரைடைச் சேர்த்தால் கால்சியம் டங்ஸ்ட்டேட் வீழ்படிவாகிறது; இதனுடன் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் டங்ஸ்ட்டன் டிரை-யாக்ஸைடு வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது.

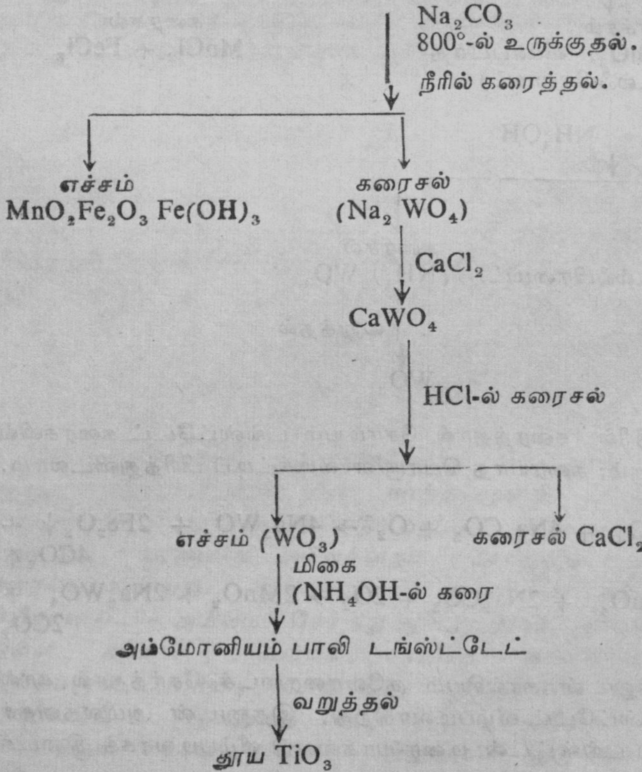


$$Na_2WO_4 + CaCl_2 \rightarrow CaWO_4 \downarrow + 2NaCl$$



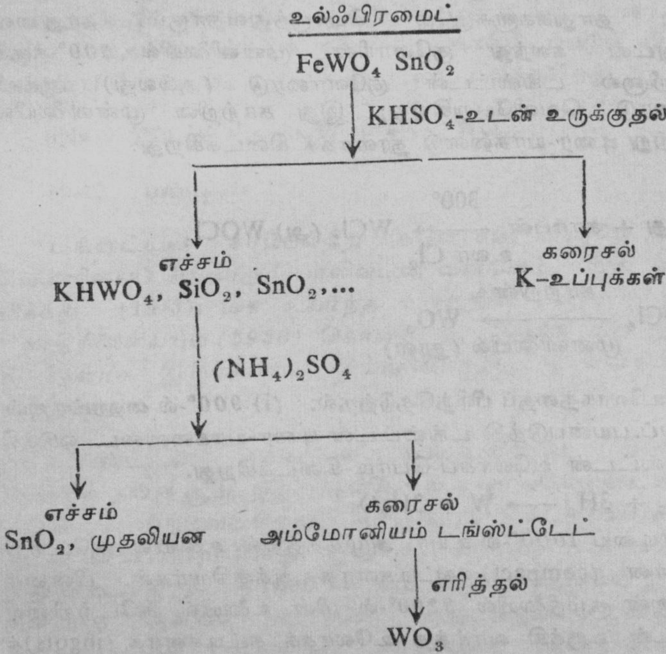
$$CaWO_4 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + WO_3 \downarrow.$$

கிடைக்கும் டிரை-யாக்ஸைடை அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் வினைப்படுத்தினால் அம்மோனியம் பாரா–டங்ஸ்ட்டேட், $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}.11H_2O$ உண்டாகிறது; மூலக் கரைசலில் மாலிப்டினம் உள்ளது. டங்ஸ்ட்டேட்டை 600°-க்குச் சூடேற்றினால் தூய நிலையில் WO_3 கிடைக்கிறது.



(iii) தாதுவுடன் வெள்ளியம் (டின்) கலந்திருக்கும்போது: தாதுவைப் பொட்டாசியம் அமில சல்ஃபேட்டுடன் ($KHSO_4$-உடன், சேர்த்து ஓர் உலையில் உருக்க வேண்டும்; கிடைக்கும் பொருள் தூளாக்கப்பட்டு நீரில் கரைக்கப்படுகிறது. கரையும் சல்ஃபேட்டுகள் கரைசலில் அடங்கியுள்ளன; கரையாத எச்சத்தில் பொட்டாசியம் அமில டங்ஸ்ட்டேட், சிலிக்கா, ஸ்டேனிக் ஆக்ஸைடு, மற்றும் கரையாத சல்ஃபேட்டுகள் உள்ளன. இதனை உலர்த்தி அம்மோனியம் சல்ஃபேட்டுக் கரைசலுடன் வினைப்படுத்த

வேண்டும். இதனை ஆவியாக்கினால் அம்மோனியம் டங்ஸ்ட்டேட் படிகங்கள் கிடைக்கின்றன. இவற்றை வறுத்தால் டங்ஸ்ட்டன் டிரை-யாக்ஸைடு கிடைக்கிறது.

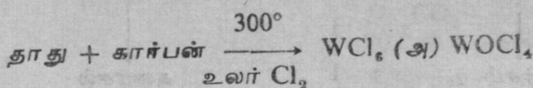


(iv) குளோரைடு முறை: சுமார் 600°-க்குச் சூடேற்றிய உல்ஃபிரமைட் தாது மீது குளோரினும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடும் சேர்ந்த கலவையைச் செலுத்தும்போது டின் அகற்றப்படுகிறது. வெப்பநிலையை 900°-க்கு உயர்த்தினால் அயர்ன், மாங்கனீஸ், டங்ஸ்ட்டன் ஆகியவற்றின் குளோரைடுகள் காய்ச்சி வடித்தல் மூலம் வெளியேறுகின்றன. வாலை வடிநீரை நீருக்குள் சேர்க்க வேண்டும். அப்பொழுது டங்ஸ்ட்டன் குளோரைடு நீராற் சிதைவுற்று நீரேறிய டங்ஸ்ட்டன் டிரை-யாக்ஸைடாக வீழ்படிகிறது.

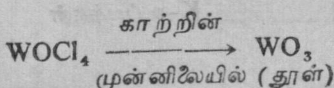
(v) மின் பகுப்பு முறை: டங்ஸ்ட்டன் தாதுவைப் பொடியாக்கி சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் கலந்து பசைபோலாக்க வேண்டும். இதனை நீர்த்த கந்தக அமிலம் கொண்ட மின் கலத்தில் எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும்; லெட் தகடு நேர்மின் முனையாகச் செயல்படுகிறது. மின்னோட்டத்தைச் செலுத்தும்போது கார இயல்புடைய மாசுகள் (Fe, Mn, Ca, Na முதலியவை) கரைசலில்

தங்கிவிடும். டங்ஸ்டன் டிரை-யாக்ஸைடு எச்சமாக நேர்மின் முனையில் படிகிறது.

(vi) நேர் முறை: இம்முறை ஷீலேட், உல்ஃபிரமைட் ஆகிய இரண்டு தாதுக்களுக்குமே பொருந்துவதாகும். தாதுவை கார்பனுடன் கலந்து குளோரின் முன்னிலையில் 300°-க்குச் சூடேற்றினால் டங்ஸ்ட்டன் குளோரைடு (அல்லது) ஆக்ஸி குளோரைடு வெளியேறுகிறது; இது காற்றின் முன்னிலையில் சிதைவுற்று டிரை-யாக்ஸைடு தூளாகக் கிடைக்கிறது.

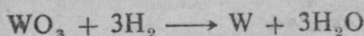


$$\text{தாது} + \text{கார்பன்} \xrightarrow[\text{உலர் } Cl_2]{300^\circ} WCl_6 \text{ (அ) } WOCl_4$$



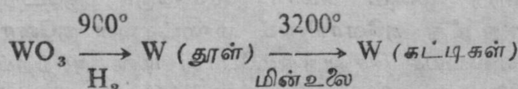
$$WOCl_4 \xrightarrow[\text{முன்னிலையில்}]{\text{காற்றின்}} WO_3 \text{ (தூள்)}$$

II உலோகத்தைப் பிரித்தெடுத்தல்: (i) 900°-ல் ஹைட்ரஜன் வாயுவைப் பயன்படுத்தி டங்ஸ்ட்டன் டிரை-யாக்ஸைடை ஒடுக்கினால் டங்ஸ்ட்டன் உலோகப் பொடி கிடைக்கிறது.



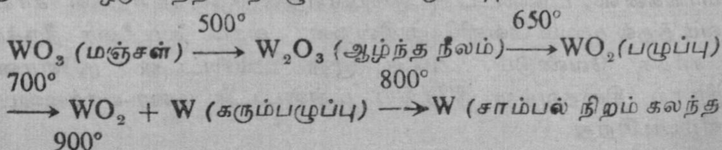
$$WO_3 + 3H_2 \longrightarrow W + 3H_2O$$

பொடியை 1000°-ல் உயர் அழுத்தத்தில் உலையில் சூடேற்றி இறுக்கமான (compact) கட்டிகளாக ஆக்குகிறார்கள். பின்னர் ஹைட்ரஜன் சூழ்நிலையில் 3200°-ல் மின் உலையில் சூடேற்றினால் டங்ஸ்ட்டன் உருக்கி வார்த்த உலோகக் கட்டிகளாக (ingots)க் கிடைக்கிறது.



$$WO_3 \xrightarrow[H_2]{900^\circ} W \text{ (தூள்)} \xrightarrow[\text{மின் உலை}]{3200^\circ} W \text{ (கட்டிகள்)}$$

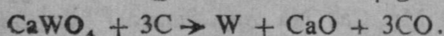
மேற்கண்ட ஒடுக்கத்தில் நிகழும் பல்வேறு படிநிலைகளாவன:



$$WO_3 \text{ (மஞ்சள்)} \xrightarrow{500^\circ} W_2O_3 \text{ (ஆழ்ந்த நீலம்)} \xrightarrow{650^\circ} WO_2 \text{ (பழுப்பு)}$$

$$\xrightarrow{700^\circ} WO_2 + W \text{ (கரும்பழுப்பு)} \xrightarrow{800^\circ} W \text{ (சாம்பல் நிறம் கலந்த கறுப்பு)} \xrightarrow{900^\circ} W \text{ (சாம்பல் நிறம்)}.$$

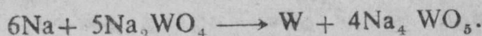
(ii) டங்ஸ்ட்டன் ஆக்ஸைடை ஒடுக்குவதற்கு கார்பன், அலுமினியம், மெக்னீஷயம், ஸிங்க், போன்றவைகளும் பயன்படுத்தப் பட்டன. டங்ஸ்ட்டன் தாதுவை 1400°-ல் கார்பனுடன் ஒடுக்கினால் உலோகம் தூளாகக் கிடைக்கிறது.



$$CaWO_4 + 3C \rightarrow W + CaO + 3CO.$$

சிறிது கார்பனும் கலந்திருப்பதால் உலோகம் நொறுங்கும் இயல்புடையதாக இருக்கும்.

(iii) உருக்கிய சோடியம் டங்ஸ்டேட்டை 950°-ல் சிலிக்கா மூசையிலிட்டு மின்னாற் பகுக்கும்போது டங்ஸ்ட்டன் கிடைக்கிறது. முதலில் எதிர்மின் முனையில் வெளியிடப்படும் பிறவிநிலை (nascont) சோடியம், டங்ஸ்ட்டேட்டை ஒடுக்குகிறது.


$$6Na + 5Na_2WO_4 \longrightarrow W + 4Na_4 WO_5.$$

10-12. பண்புகள்

டங்ஸ்ட்டன் சாம்பல்நிற உலோகம்; உருகிய நிலையில் வெள்ளியைப் போன்று பொலிவுடன் விளங்கும். இது அடர்த்தி மிக்கது. (19·3). மிக உயர்ந்த உருகுநிலை (3410°) யையும், கொதிநிலையையும் (5930) கொண்டது. இதனை மிக நுண்ணிய கம்பிகளாக இழுக்கலாம் இவ்வுலோகத்திற்கு எளிதில் மெருகேற்றலாம்.

டங்ஸ்ட்டன் சாதாரண வெப்பநிலையில் நிலையானது, காற்றில் நன்கு சூடேற்றப்படும்போது டிரை-யாக்ஸைடாக, WO_3 ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகிறது.: செஞ்சூட்டு வெப்பநிலையில் நீராவியுடன் வினைபுரியும்போது இது டை யாக்ஸைடாக மாறுகிறது. இது நைட்ரஜனுடன் 1500°-ல் கூட வினைபுரிவதில்லை; இது மிகக் குறைந்த அளவில் மட்டுவே ஹைட்ரஜனை உறிஞ்சுகிறது. ஹாலஜன்களில் ஃப்ளூரின் சாதாரண வெப்பநிலையிலேயே டங்ஸ்ட்டன் தூளுடன் வினைபுரிகிறது; குளோரினுடன் செஞ்சூட்டில் மட்டும் வினை நிகழ்கிறது.

ராஜத் திராவகம் உள்பட எல்லா அமிலங்களும் இதனுடன் வினைபுரிய மாட்டா. நைட்ரிக் அமிலமும் ஹைட்ரோ ஃப்ளூரிக் அமிலமும் சேர்ந்த கலவையில் ஃப்ளூரோ அணைவுகள் உண்டாவதால் இது மெதுவாகக் கரையும் எனினும் இவ்வுலோகம் உருகிய காரங்களிலும், உருகிய $KClO_3$ போன்ற ஆக்ஸிஜனேற்றிகளிலும் கரைகிறது.

10–13. பயன்கள்

டங்ஸ்ட்டன், உயர்ந்த உருகுநிலை, உயர் வெப்ப நிலைகளில் மிகக் குறைந்த அளவே ஆவியாகும் தன்மை ஆகிய பண்புகளைப் பெற்றிருப்பதால், இவ்வுலோகத்தின் நுண்ணிழைகள் (filaments) மின்சார பல்புகளில் பயன்படுகின்றன. டங்ஸ்ட்டனை 1500°ல் வெற்றிடத்தில் மெல்லிய இழைகளாக இழுப்பர். பல்புகளில்

ஆர்கான் போன்ற மந்த வாயுக்களை நிரப்புவதால் இவை நீண்டகாலம் உழைக்கும். டங்ஸ்ட்டன் கம்பிகள் மின் உலைகளில் பெரிதும் பயன்படுகின்றன. தந்திக் கருவிகள், மின் பொறிச் சுருள்கள் (Spark Coils) ஆகியவற்றிலும் இவ்வுலோகம் பயன்படுகிறது.

சிறப்பு வகை எஃகுகள் (special steels) செய்வதில் இவ் வுலோகம் பயனுகிறது. இவை நல்ல கடினத் தன்மை, மீள் தன்மை (elasticity), இழு வலிமை (tensile strength) பொருந் தியவை. 15–20% டங்ஸ்ட்டனும் 4% குரோமியமும், 0.5% வெனேடியமும் கலந்த இரும்பு உயர்வேக எஃகுகள் (high-speed steels) செய்யப் பயன்படுகிறது. இந்த எஃகுகள் செஞ்சூட்டு நிலையிலும் தமது கடினத் தன்மையையும் கூர்மையையும் இழப்பதில்லை. இவை வேகமாக இயங்கும் கடைசல் இயந் திரங்களில் (lathe) வெட்டப் பயன்படும் சாதனங்களைச் செய்யப் பயன்படுகின்றன. 81–83% டங்ஸ்ட்டன் கொண்ட டங்ஸ்ட்டன்–அயர்ன் கலவை (ஃபெர்ரோ டங்ஸ்ட்டன்) உல்ஃபிரமைட் தாதுவை மின்னுலையில் கார்பனைக் கொண்டு ஒடுக்கும் முறையில் தயாரிக்கப்படுகிறது.

சில டங்ஸ்ட்டன் சேர்மங்கள் நிறப் பொருள்களாகப் பயன் படுகின்றன. லெட் டங்ஸ்ட்டேட், ஸிங்க் டங்ஸ்ட்டேட் ஆகியவை பளபளப்பான வெண்மையும், மிகக் குறைந்த மூடுதிறனும் கொண்டவைகளாகும். டங்ஸ்டிக் அமிலம் பீங்கான் தொழிலில் வண்ண மூட்டுவதற்குப் பயன்படுகிறது.

டங்ஸ்ட்டன் கார்பைடு, W_2C கலந்துள்ள 'Widia alloy' என அழைக்கப்படும் கலவை, உறுதியான பொருள்களை வெட்டவும் மின் இழைகளைச் செய்யப் பயன்படும் கம்பி யிழுக்கும் அச்சு களிலும் பயனுகிறது.

10-14. டங்ஸ்ட்டனின் சேர்மங்கள்

டங்ஸ்ட்டன் 2 முதல் 6 வரை இணைதிறன்களைக் காட்டும் சேர்மங்களை உண்டாக்க வல்லது; எனினும் + 6 இணைதிறன் கொண்ட சேர்மங்கள் நிலையானவை. டங்ஸ்ட்டனின்,சேர்மங்களில் டங்ஸ்ட்டேட்டுகள், டங்ஸ்டிக் அமிலம், அதன் நீரிலியான டங்ஸ்ட்டன் டிரை-யாக்ஸைடு ஆகியவை முக்கியமானவை.

சில இருதனிமச் சேர்மங்கள்

குளோரைடுகள்	சல்ஃபைடுகள்	ஆக்ஸைடுகள்
WCl_6	WS_3	WO_3
WCl_5	WS_2	$W_{10}O_{29}$
WCl_4		W_4O_{11}
WCl_3 (இரட்டைக் குளோரைடுகளில் மட்டும்)		WO_2
WCl_2		

10-15. ஹாலைடுகள்

(i) ஹெக்ஸா-ஹாலைடுகள் ஹைட்ரஜனுல் புதிதாக ஒடுக்கிப் பெறப்பட்ட டங்ஸ்ட்டன் செஞ்சூட்டில் குளோரினுடன் சேர்ந்து டங்ஸ்ட்டன் ஹெக்ஸா-குளோரைடு WCl_6 உண்டாகிறது. இது கரும் ஊதா படிகங்களாக் கிடைக்கிறது. (உ. நி. 275°; கொ. நி. 347°), இது தண்ணீரில் கரைவதில்லை; வெந்நீரிற் சிதைவுறுகிறது. இது ஆல்கஹால், ஈதர், கார்பன்-டை-சல்ஃபைடு போன்ற கரிமக் கரைப்பான்களில் கரையும். இது $WOCl_4$, WO_2Cl_2 போன்ற ஆக்ஸி குளோரைடுகளை உண்டாக்கும் தன்மையுடையது; ஆக்ஸி-குளோரைடுகளைக் கொண்டுள்ள WCl_6 நீருடன் எளிதில் நீராற் சிதைவுற்று டங்ஸ்ட்டிக் அமிலத்தையும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடையும் தருகிறது.

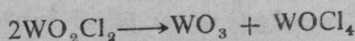
டங்ஸ்ட்டன் ஆக்ஸி-டெட்ரா-குளோரைடு, $WOCl_4$ டங்ஸ்ட்டன் சல்ஃபைடைக் குளோரினுடன் சேர்த்து சூடேற்றித் தயாரிக்கப் படுகிறது. இது சிவப்புநிற ஊசி வடிவில் கிடைக்கிறது. (உ. நி. 211°; கொ. நி. 228°). இதனை ஹைட்ரஜனில் சூடேற்றும்போது உலோகமாக ஒடுக்கப்படுகிறது. இது நீருடன்

டங்ஸ்படனின் ஹெக்ஸா-ஹாலைடுகள்

	WF_6	WCl_6	WBr_6
1. தோற்றப் பொலிவு	ஆவியாகும் நீர்மம்; புகையுப் இயல்புடையது	கரும் ஊதாநிறப் படிகங்கள்	கரு நீல ஊசி வடிவ முடையது
2. உருகுநிலை °C	2·5°	275°	இலேசாகச் சூடேற்றிஞலேயே சிதைவுறும்
3. கொதி நிலை, °C	19·5°	347°	
4. தயாரிப்பு	(i) உலோகத்துடன் ஃபுளூரின் வினைபுரிதல்	(i) உலர் குளோரின் ஒடுக்கப் பட்ட W-உலோகத்தின் மீது இளஞ் சூட்டில் வினைபுரிதல்	நைட்ரஜன் கலந்த புரோமின் ஆவியை இளஞ் சூட்டிலுள்ள உலோகத்தின் மீது செலுத்துதல்
	(ii) WCl_6-உடன் HFவினைபுரிதல்	(ii) WO_3 (அ) WS_3 உடன் Cl_2 (அ) PCl_5 வினைபுரிதல்	
5. பண்புகள்	(i) நீராற் சிதைவுறும்	(i) நீராற் சிதைவடைந்து $WOCl_4$ உண்டாக்கும்	(i) நீராற் சிதைவுறும்
	(ii) கரிமக் கரைப்பான்களுடன் நிறமுள்ள கரைசல்களைத் தரும்	ii) கரிமக்கரைப்பான்களில் கரையும்	(ii) கரிமக்கரைப்பான்களுடன் ஊதா சிவப்பு நிறக் கரைசல்களைத் தரும்
	iii) Au, Pt தவிர எல்லா உலோகங்களையுப் தாக்கும்	iii) H_2-ஆல் WCl_5, WCl_2 ஆக ஒடுக்கமடையும்	
6. உள்ளமைப்பு	எண்முக அமைப்புடையது	எண்முகஅமைப்பு கொண்டது	

வீரியத்துடன் வினைபுரிந்து டிரையாக்ஸைடைத், WO_3 தருகிறது. அம்மோனியாவுடன் வினைபுரிந்து கறுப்பு நிறச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இது பாஸ்ஃபரஸ் பென்டா குளோரைடு, PCl_5-உடன் வினைபுரியும்போது ஹெக்ஸா-குளோரைடும் (WCl_6) பாஸ்ஃபரஸ் குளோரைடும் உண்டாகின்றன.

டங்ஸ்ட்டன் டையாக்ஸி டை-குளோரைடு, WO_2Cl_2 டையாக்ஸைடை உலர் குளோரினில் சூடேற்றித் தயாரிக்கப்படுகிறது. இது மஞ்சள் நிறத் திண்மமாகும். இது 265°ல் உருகும். இதனை நன்கு சூடேற்றினால் சரிவிகிதச் சிதைவு அடையும்.



$$2WO_2Cl_2 \longrightarrow WO_3 + WOCl_4$$

இது ஈரக் காற்றில் நிலையானது; நீருடன் மிக மெதுவாக நீராற் சிதைவு அடைகிறது.

ஹெக்ஸா-புரோமைடு, WBr_6, ஹெக்ஸா-குளோரை ஒத்துள்ளது; ஆனால் இது எளிதில் சிதைவுறும். ஹெக்ஸா-ஃபுளூரைடு (உ.நி 2.5°; கொதி நிலை 19.5°) வாயு நிலையுள்ளது; வினைத்திறம் மிக்கது.

(ii) பென்டா-ஹாலைடுகள்: டங்ஸ்ட்டன் பென்டா குளோரைடு, WCl_5, ஹெக்ஸா-குளோரைடின் வெப்பச் சிதைவினால் உண்டாகிறது. ஹெக்ஸா-குளோரைடை ஹைட்ரஜனில் மீண்டும் காய்ச்சி வடித்து பென்டா-குளோரைடு தயாரிக்கப் படுகிறது. இது பளபளக்கும் கரும்பச்சை நிறமுடைய ஊசிகளாகக் கிடைக்கிறது. (உ.நி. 248°; கொ.நி. 276°). இது ஆக்ஸிஜனில் எரிந்து $WOCl_4$-ஐக் கொடுக்கிறது. இது நீரில் கரைந்து பகுதிச் சிதைவடையும். பென்டா-புரோமைடு, WBr_5 (உ. நி. 276°; கெ. நி. 333°) பென்டா-குளோரைடைப் போன்றே வினைபுரிகிறது.

(iii) டெட்ரா-ஹாலைடுகள்: டங்ஸ்ட்டன் ஹெக்ஸா-குளோரைடை ஹைட்ரஜனில் காய்ச்சி வடிக்கும்போது வெப்ப நிலை அதிகமாக இருந்தால் பென்டா-குளோரைடுடன் டெட்ரா-குளோரைடு, டை-குளோரைடு ஆகியவையும் உண்டாகின்றன. டங்ஸ்ட்டன் டெட்ரா-குளோரைடு, WCl_4, பழுப்பு நிற நீர் உறிஞ்சும் பொருளாகும். இது எளிதில் நீரார் சிதைவுறுகிறது. டங்ஸ்ட்டன் டெட்ரா-அயோடைடு, WI_4, கறுப்பு நிறமுடையச் சேர்மம் டங்ஸ்ட்டன் ஹெக்ஸா-குளோரைடை நீர்ம ஹைட்ரஜன் அயோடைடுடன் சீல் செய்யப்பட்ட குழாயில் சூடேற்றி டெட்ரா-அயோடைடைத் தயாரிக்கலாம். இது பண்புகளில் டெட்ரா-குளோரைடை ஒத்துள்ளது,

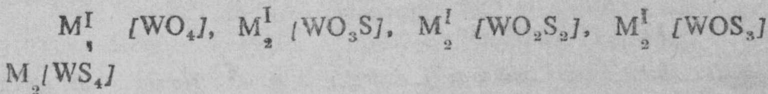
	WCl_5	WBr_5
1. தோற்றப் பொலிவு	கரும்பச்சை ஊசிகளாக; பச்சைகலந்த மஞ்சள் நிற ஆவி	பழுப்பு (அ) கறுப்பு நிற ஊசிகள்; செம்பழுப்பு நிற ஆவி
2. உருகுநிலை, °C	248	271
3. கொதிநிலை, °C	276	333
4. தயாரிப்பு	WCl_6-ஐ ஹைட்ரஜனில் காய்ச்சி வடித்தல்	செஞ்சூட்டு நிலையில் டங்ஸ்ட்டனை Br_2-உடன் வினைப்படுத்தல்
5. பண்புகள்	நீராற் சிதைவுற்று பச்சை நிறக் கரைசலைத் தருகிறது. இது WO_3-ஆக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து கரைசல் நிறமற்றதாகிறது	நீராற் சிதைவுறுகிறது
	காற்றில் எரிந்து $WOCl_4$ ஆக மாறுகிறது	
	டயா-காந்த இயல்புடையது	டயா-காந்த இயல்புடையது

(iv) டை-ஹாலைடுகள் டங்ஸ்ட்டன் டை-குளோரைடு, WCl_2, ஹெக்ஸா-குளோரைடை ஹைட்ரஜனைக் கொண்டு ஒடுக்கும் போது உண்டாகிறது. டெட்ரா-குளோரைடின் வெப்பச் சிதைவினாலும் இதனைப் பெறலாம். இது சாம்பல் நிறப் பொருள்; காற்றில் நிலையாக இருப்பதில்லை. இது நீருடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜனை விடுவிக்கிறது. இது திறன் மிக்க ஒடுக்கியாகச் செயல்படுகிறது. டங்ஸ்ட்டன் டை-புரோமைடு, WBr_2, டை-குளோரைடை ஒத்துள்ளது. டங்ஸ்ட்டன் டை அயோடைடு, WI_2, புதிதாக ஒடுக்கமடைந்த டங்ஸ்ட்டன் மீது அயோடின் ஆவியைச் செலுத்தி தயாரிக்கப்படுகிறது. இது தண்ணீரில் கரையாது; வெந்நீரில் சிதைவுறுகிறது; நீராற் சிதைவும், ஆக்ஸிஜனேற்றமும் ஒருங்கே நிகழ்கின்றன.

10–16. சல்ஃபைடுகள்

ஒரு டங்ஸ்டேட் கரைசலின் வழியே ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைச் செலுத்தினால் டங்ஸ்ட்டிக் அமிலத்திலுள்ள ஆக்ஸிஜன்

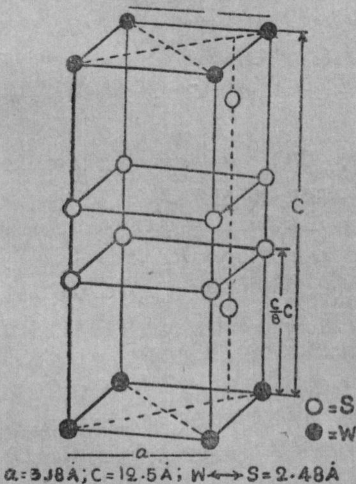
அணுக்கள் முதலில் பகுதியாகவும் முடிவில் முழுதுமாகவும் சல்ஃபர் அணுக்களால் பிரதியீடு செய்யப்படுகின்றன; முறையே ஆக்ஸோ-தயோ டங்ஸ்டேட்டுகள், தயோ டங்ஸ்டேட்டுகள் உண்டாகின்றன.



M^{I}_{2} $[WO_4]$, M^{I}_{2} $[WO_3S]$, M^{I}_{2} $[WO_2S_2]$, M^{I}_{2} $[WOS_3]$ $M_2[WS_4]$

தயோ-டங்ஸ்ட்டேட் கரைசலில் $[WS_4(H_2O)]^{2-}$ அயனிகள் உள்ளன. [Brintzinger, 1934]. இக்கரைசலுடன் அமிலங்களைச் சேர்க்கும்போது டங்ஸ்ட்டன் டிரை-சல்ஃபைடு, WS_3, சாக்கலேட்-பழுப்பு நிற வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது.

டங்ஸ்ட்டன் டிரை-சல்ஃபைடு, WS_3, தயோ-டங்ஸ்ட்டேட் M_2WS_4, கரைசலுடன் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் வினைபுரியும்போது உண்டாகிறது. இது கறுப்பு அல்லது கரும்பழுப்பு நிறத் தூளாகக் கிடைக்கிறது. இது கூழ் பிரிகை நிலை (collidal dispersion) அடையும் தன்மையை அதிகமாக பெற்றுள்ளது; எடுத்துக்காட்டாக, இதனை நீராற் கழுவும்போதே இந்நிலையை எய்துகிறது. இதனைக் காற்றில் சூடேற்றும்போது டங்ஸ்ட்டன் டிரை-யாக்ஸைடாக மாற்றப் படுகின்றது. காற்றுப்படாமல் காய்ச்சும்பொழுது சல்ஃபரை இழந்து டை-சல்ஃபைடாக, WS_2 மாற்றப் படுகின்றது. டங்ஸ்ட்டன் டிரையாக்ஸைடைப் பொட்டாசியம் கார்பனேட், சல்ஃபர் ஆகியவற்றுடன் உருக்கியும் டை-சல்ஃபைடைத் தயாரிக்கலாம். இது நீரில் கரையாத தூளாகும், (இதன் அடர்த்தி 7·5 ஆகும்). இதனைக் காற்றில் சூடேற்றும்போது டிரை-யாக்ஸைடாக மாறுகிறது. இது ஃபுளூரின், குளோரின் மற்றும் புரோமினுடன் வினை புரிந்து ஹெக்ஸா ஹாலைடுகளைத் தருகிறது. டங்ஸ்ட்டன்-டை சல்ஃபைடின் படிக உள்ளமைப்பு மாலிப்டினம் டை-சல்ஃபைடின் படிக அமைப்பினை முழுவதும் ஒத்துள்ளது (படம் 55.).



படம் 55

WS_2-ன் படிக அமைப்பு

அம்மோனியம் சல்ஃபோ-டங்ஸ்ட்டேட், $(WH_4)_2WS_4$, அம்மோனியம் டங்ஸ்ட்டேட்டின் அடர் கரைசலின் வழியே ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைச் செலுத்தித் தெவிட்டியதாக்கும்போது உண்டாகிறது. இது மஞ்சள் கலந்த சிவப்புநிறப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது.

10-17. ஆக்ஸைடுகள்

டங்ஸ்ட்டன் அல்லது டங்ஸ்ட்டனின் சேர்மங்கள் காற்றில் சூடேற்றப்படும்போது ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின் முடிவான விளை பொருளாகக் கிடைப்பது டிரை-ஆக்ஸைடு, WO_3 ஆகும். இதனை ஒடுக்கிகளுடன் வினைப்படுத்தும்போது டங்ஸ்ட்டன் டை-ஆக்ஸைடு, WO_2, உண்டாகிறது.

இந்த இரண்டு டங்ஸ்ட்டன் ஆக்ஸைடுகளைத் தவிர வேறு இரண்டு ஆக்ஸைடுகளும் உள்ளன என X-கதிர் ஆய்வுகள் புலப்படுத்தியுள்ளன (Glemser, 1943). இவை, WO_2-ஐப் போலவே, WO_3-ஐ ஹைட்ரஜன் மூலம் ஒடுக்கித் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன; WO_3 உலோக டங்ஸ்ட்டனுடன் வினைபுரியும்போதும் இந்த ஆக்ஸைடுகள் உண்டாகின்றன. இவற்றிலொன்றுன $W_{10}O_{29}$ என்பதன் ஓரினத்தன்மை எல்லை $WO_{2\cdot92}$-லிருந்து $WO_{2\cdot88}$ வரை ஆகும். மற்றொன்றுன W_4O_{11}-ன் மதிப்பு $WO_{2\cdot76}$-லிருந்து $WO_{2\cdot65}$ ஆகும்.

(i) டங்ஸ்ட்டன் டிரை-யாக்ஸைடு, WO_3 மஞ்சள் நிறமுடைய தூளாகும்; இது சூடேற்றப் படும்போது ஆரஞ்சு நிறமாக மாறுகிறது. பல்வேறு கனிமங்களிலிருந்து டங்ஸ்ட்டன் டிரை-யாக்ஸைடைப் பிரித்தெடுக்கும் முறைகள் பற்றி முன்பே கண்டோம். டங்ஸ்ட்டன் கம்பியை ஆக்ஸிஜனில் 530°-க்குச் சூடேற்றினுல் டிரை-யாக்ஸைடு உண்டாகிறது. இது பளபளப்பான மஞ்சள் நிற சாய்சதுரப் படிகங்களாகவும் கிடைக்கிறது. இதன் அடர்த்தி 7·23. டிரை-யாக்ஸைடு 1473°-ல் உருகுகிறது; 1750°-க்கு மேல் ஆவியாகிறது. ஆனுல் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வாயு ஓட்டத்தில் சூடேற்றப்படும்போது 500°-யிலேயே முழுவதும் ஆவியாகி விடுகிறது; அநேகமாக ஆக்ஸி-குளோரைடாக ஆவியாகலாம். டிரை-ஆக்ஸைடு நீரில் கரைவதில்லை. கடுங்காரங்களில் கரைந்து டங்ஸ்டேட்டுகளைத் (tungstates) தருகிறது. டங்ஸ்டிக் அமிலத்தைச் சுட்டெரித்தல் மூலம் டிரை-யாக்ஸைடைப் பெறலாம்; ஆனுல் இதனுடன் நீர் சேர்த்து அமிலத்தைப் பெற முடியாது.

WO_3-ன் படிக அமைப்பில், W^{6+} அயனிகளுக்கிடையே நடு தூரத்தில் O^{2-} அயனிகள் அமைந்திருக்கவில்லை. WO_3 தன்னிட

முள்ள ஆக்ஸிஜனில் சிறு பகுதியை இழந்தும் அதன் படிக அமைப்பில் குறிப்பிடத்தக்க மாற்றம் ஏற்படுவது கிடையாது; ஆனால் அதன் நிறத்தில் மாற்றம் உண்டாகிறது. அமைப்பு $WO_{2\cdot 98}$ ஆக இருக்கும்போது இதன் நிறம் நீலமாகும்.

(ii) டங்ஸ்ட்டன் டை-யாக்ஸைடு, WO_2, டிரை-யாக்ஸைடை ஹைட்ரஜனைக் கொண்டு ஒடுக்கித் தயாரிக்கப் படுகிறது. இச் சேர்மம் பழுப்புநிறத் தூளாகும். இதன் அடர்த்தி 12·1; உருகு நிலை சுமார் 1300° ஆகும். மிகக் குறையாத வெப்பநிலையில் ஹைட்ரஜனில் தொடர்ந்து சூடேற்றினால் இது டங்ஸ்ட்டன் உலோகமாக ஒடுக்கமடைகிறது. WO_2-ன் படிகஅமைப்பு ரூட்டைல் படிக அமைப்பைச் சேர்ந்ததாகும் (a = 4·86, C = 2·77°A).

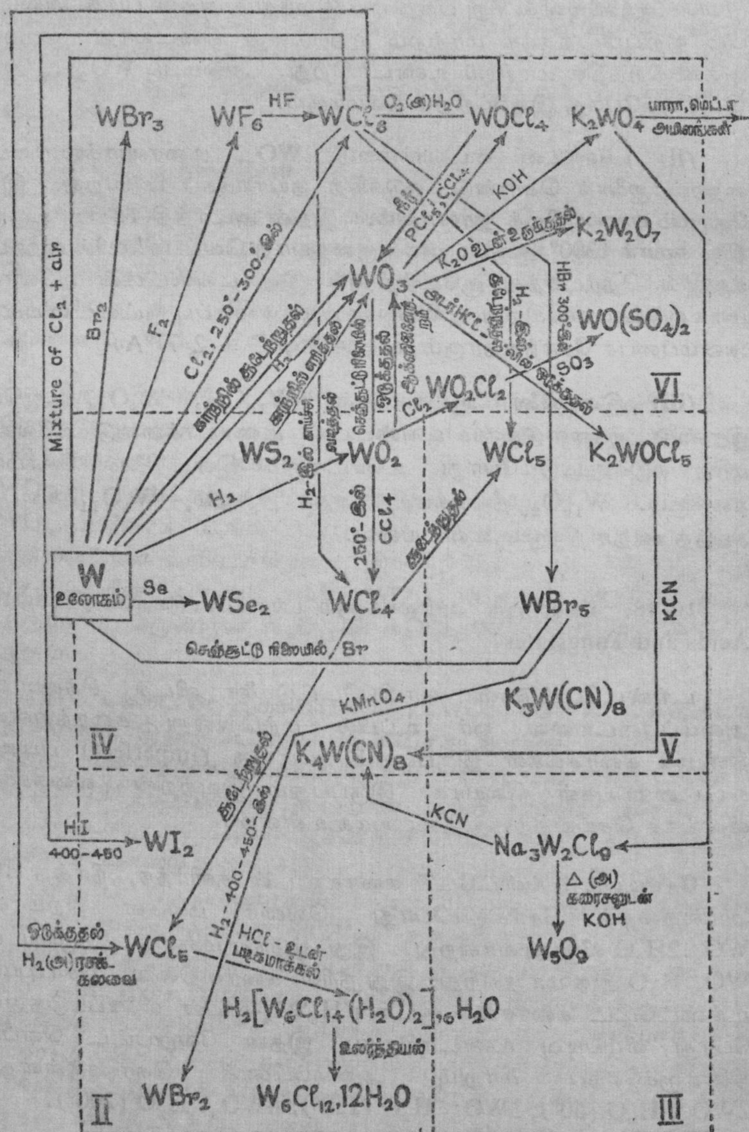
(iii) இடைநிலை ஆக்ஸைடுகள்: $W_{10}O_{29}$, W_4O_{11} ஆகிய இரண்டு ஆக்ஸைடுகளும் டங்ஸ்ட்டன் டிரையாக்ஸைடு உலோகமாக ஒடுக்கப்படும்போது உண்டாகும் இடைநிலைச் சேர்மங்களாகும். $W_{10}O_{29}$ நீலங்கலந்த ஊதா நிறமும், W_4O_{11} சிவப்பு கலந்த ஊதா நிறமும் உடையவை.

10–18. டங்ஸ்ட்டிக் அமிலங்களும் டங்ஸ்ட்டேட்டுகளும் [Tungstic Acids and Tungstates]

டங்ஸ்ட்டேட்டுகள் மாலிப்டேட்டுகளை விடச் சிக்கலான அமைப்புடையவை. ஓர் உப்பில் மற்றொன்று கரைந்துள்ள திண்மக் கரைசல்கள் இருப்பதும், முடிவுறு (imperfect) படிகக் கூட்டமைப்புகள் நிலையாக இருப்பதும் இவற்றின் வகைகளை விளங்கச் செய்வதற்குத் தடையாக உள்ளன.

சோடியம் டங்ஸ்ட்டேட் கரைசலுடன் குளிர்ந்த, நீர்த்த HC அமிலத்தைச் சேர்க்கும்போது வெளிர் மஞ்சள் நிறமான $WO_3.2H_2O$ வீழ்படிவாகிறது. இது ஆழ்ந்த மஞ்சள் நிறமுடைய $WO_3.H_2O$ ஆக மாறுகிறது; இது நீரில் கரைவதில்லை. சோடியம் டங்ஸ்ட்டேட் கரைசலைச் சூடான H_2SO_4-உடன் வினைப்படுத்தும் போது வீழ்படிவு உண்டாகிறது; இதன் வேறுபட்ட வெப்ப நிலைகளுக்கேற்ப மாறும் அமைப்பினைக் கொண்டுள்ளது: $2WO_3.\ H_2O$ (50°); $3WO_3.\ H_2O$ (120°); $4WO_3.\ H_2O$ (200°).

மஞ்சள் நிறமுடைய மோனோ ஹைட்ரேட் (ஒரு நீர் மூலக் கூறுடைய), $WO_3.H_2O$, டங்ஸ்டிக் அமிலமாக, H_2WO_4, கருதப் படுகிறது. மற்ற அமிலங்களுடனுள்ள ஒப்புவமையால் டங்ஸ்ட்டிக் அமிலங்களை மூன்று வகைகளாகப் பிரிக்கலாம்.



பல்வேறு ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளிலுள்ள டங்ஸ்டனின் சேர்மங்களிடையே உள்ள தொடர்பு

ஆர்த்தோ-டங்ஸ்ட்டிக் அமிலம் ... $WO_3.3H_2O$ (அ) H_6WO_6.
பாரா- டங்ஸ்ட்டிக் அமிலம் ... $WO_3.2H_2O$ (அ) H_4 WO_5.
மெட்டா-டங்ஸ்ட்டிக் அமிலம் ... WO_3. H_2O (அ) H_2 WO_4
மெட்டா டங்ஸ்ட்டிக் அமிலத்தை 12 WO_3. $6H_2O$ அல்லது. H_{10} $[H_2(W_2O_7)_6]$ என்ற வாய்பாடாலும் குறிக்கப்படுகிறது.

மிக எளிய டங்ஸ்ட்டேட்டுகள் $M^I_2O{\cdot}WO_3$ அல்லது $M^I_2[WO_4]$ என்னும் அமைப்பைக் கொண்டுள்ளன, பாரா டங்ஸ்ட்டேட்டுகளில் WO_3: $M^I_2O=12:5$ என X-கதிர் ஆய்வுகளிலிருந்து தெரிய வந்துள்ளது. Saddington 1949) டங்ஸ்ட்டேட்டுகளின் விரவுதல் குணங்களின் (diffusion coefficients) அளவுகளிலிருந்து பாரா-டங்ஸ்ட்டேட்டுகள் என்பவை அமில ஹெக்ஸா-டங்ஸ்ட்டேட்டு கள் M^I_5 $[HW_6O_{21}]$, எனக் கண்டறியப்பட்டது (Jander 1927). எனினும் X-கதிர் உள்ளமைப்பு ஆய்வுகள், படிக வடிவுடைய பாரா-டங்ஸ்ட்டேட்டுகளில் நேர்அயனியானது 12-டங்ஸ்ட்டன் அணுக்களைக் கொண்டுள்ளது எனக் காட்டுகின்றன; அதாவது அவற்றின் வாய்பாடு M_{10} $[H_2W_{12}O_{42}]$ ஆகும். மெட்டா டங்ஸ்ட்டேட்டுகளில் WO_3: M^I_2O =4:1 என்ற விகிதத்தில் அடங்கியுள்ளன இந்த டங்ஸ்ட்டேட்டுகள் நீரேற்றமுடையவை; இவற்றின் பொது வாய்பாடை $M_2O.4WO_3{\cdot}nH_2O$ எனக் குறிப்பிடலாம்.

டங்ஸ்ட்டேட்டுகளின் வகைகள் கீழ்க்கண்டவாறு சுருக்கமாக வும் குறிப்பிடப்படுகின்றன.

(i) சோடியம் டங்ஸ்ட்டேட், Na_2WO_4: சோடியம் ஹைட்ராக் ஸைடு கரைசலில் டங்ஸ்ட்டன் டிரை-யாக்ஸைடைக் கரைத்து, கரைசலிலிருந்து படிகமாக்குதல் மூலம் இச்சேர்மம் தயாரிக்கப் படுகிறது. சோடியம் டங்ஸ்ட்டேட்டிலிருந்து இரட்டைச் சிதைவு மூலம் ஏனைய உலோக டங்ஸ்டேட்டுகள் தயாரிக்கப்படுகின்றன. கார உலோக, மெக்னீஷிய டங்ஸ்ட்டேட்டுகளைத் தவிர மற்ற டங்ஸ்ட்டேட்டுகளெல்லாம் நீரில் கரைய மாட்டா. சோடியம் டங்ஸ்ட்டேட் உயர்ந்த கரைதிறன் கொண்டுள்ளது. (கரைதிறன் 21°-ல் 100 கி. நீரில் 73·2 கி. ஆகும்). கரைசல்களிலிருந்து Na_2WO_4. $2H_2O$ ஆக சாய் சதுரப் படிக வடிவில் கிடைக்கிறது. காற்றில் சூடேற்றினுல் அல்லது சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தின்மீது தேங்க வைத் தால் இது நீரை இழக்கிறது. இதனை அடர் அமிலத்துடன் கொதிக்க வைத்தால் சிதைவுற்று, மஞ்சள் நிற, டங்ஸ்ட்டிக் அமிலம் வீழ்படிவாகிறது.

டங்ஸ்ட்டேட்டுகள்

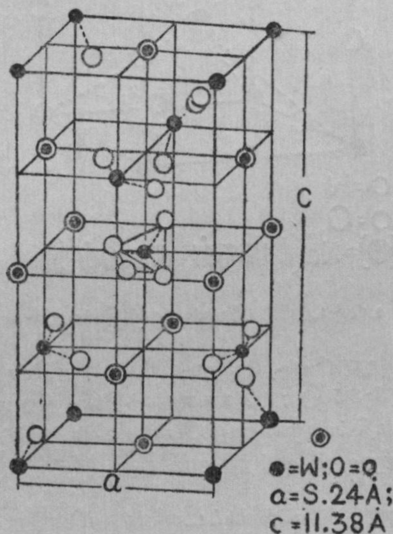
வகை	பொது வாய்பாடு	எடுத்துக்காட்டுகள்
இயல்பு டங்ஸ்ட்டேட் (Narmal)	$M_2WO_4 \cdot nH_2O$ $(M_2O \cdot WO_3)$	$(NH_4)_2WO_4 \cdot nH_2O$; Li_2WO_4; Na_2WO_4; K_2WO_4; $CaWO_4$.
டை-டங்ஸ்ட்டேட்	$M_2W_2O_7 \cdot nH_2O$ $(MO \cdot 2WO_3)$	$Li_2W_2O^L$; $K_2W_2O_7 . 2H_2O$; $CuW_2O_7 \cdot 4H_2O$: $ZnW_2O_7 . 3H_2O$
டிரை-டங்ஸ்ட்டேட்	$mM_2O \cdot 3MO_3 \cdot nH_2O$	$2Na_2O \cdot 3WO_3 \cdot 7H_2O$; $CaO \cdot 3WO_3 \cdot H_2O$; $(UO_2)\,3WO_3 . 6H_2O$
பாரா-டங்ஸ்ட்டேட்	$5M_2O \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$	$5Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$ $5K_2C \cdot 12WO_2 . 10H_2O$
மெட்டா-டங்ஸ்டேட்	$M_2O \cdot 4WO_3 \cdot nH_2O$	$Na_2O \cdot 4WO_3$; $K_2O \cdot 4WO_3 . nH_2O$; $BaO \cdot 4WO_3 \cdot 10H_2O$; $NiO \cdot 4WO_3 \cdot 8H_2O$
பென்டா டங்ஸ்ட்டேட்	$mMO_2 \cdot 5W_3 \cdot nH_2O$	$3NH_4OH \cdot 5WO_3$; $Na_2O \cdot 5WO_3$
ஹெக்ஸா-டங்ஸ்ட்டேட்	$mM_3O \cdot 6WO_3 \cdot nH_2O$	$Na_2O \cdot 6WO_3 \cdot 15H_2O$
டெக்கா - டங்ஸ்ட்டேட்	$mM_2O \cdot 10WO_3 \cdot nH_2O$	$4Na_2O \cdot 10WO_2 \cdot 24H_2O$.

(ii) சோடியம் டை-டங்ஸ்ட்டேட் $Na_2W_2O_7$: உலோக ஆக்ஸைடுகளை தகுந்த விகிதத்தில் கலந்து, உருக்கி இச்சேர்மம் தயாரிக்கப் படுகிறது. படிகத்திலுள்ள நேர் அயனியானது WO_4 நான்முகி

களையும் WO_6 எண்முகிகளையும் கொண்ட சிக்கலான அமைப்புடையதாகும். $[W_2O_7]^{2-}$ அயனி, கரைசலில் காணப்படுவதில்லை.

(iii) சோடியம் பாரா-டங்ஸ்ட்டேட், $Na_5 [HW_6O_{21}], 13\frac{1}{2} H_2O$ கொதிக்கும் Na_2WO_4 கரைசலில் ஹைட்ரோ-குளோரிக் அமிலத்தை, $WO_3.H_2O$ வீழ்படிவு நிலையாகத் தோன்றும் வரை சேர்க்க வேண்டும்; இதனைக் குளிர்வித்தால் பாரா-டங்ஸ்ட்டேட் தனியே பிரிகிறது. பாரா-டங்ஸ்ட்டேட்டுகள் கரைய மாட்டா (கார உலோக, மெக்னீஷிய டங்ஸ்ட்டேட்டுகளைத் தவிர).

(iv) பொட்டாசியம் மெட்டா-டங்ஸ்ட்டேட், $(K_6 [H_2W_{12}O_{40}], 18H_2O$: இயல்பு டங்ஸ்ட்டேட், $K_2WO_4)$ கரைசலை டங்ஸ்ட்டிக் அமிலத்துடன் கொதிக்க வைத்து மெட்டா-டங்ஸ்ட்டேட்டைப் பெறலாம். இவை இயல்பு-, பாரா-டங்ஸ்ட்டேட்டுகளைவிட அதிகமாகக் கரையும் தன்மையுடையவை. மெட்டா டங்ஸ்டேட்டுகள், பாஸ்ஃபோ டங்ஸ்ட்டேட்டுகள், சிலிக்கோ-டங்ஸ்ட்டேட்டுகள் ஆகியவற்றுடன் ஒத்த வடிவுடைமை கொண்டுள்ளது.

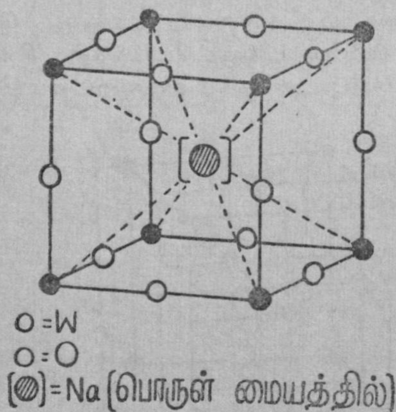


படம் 56. ஷீலைட் உள்ளமைப்பு

(v) கால்சியம் டங்ஸ்ட்டேட், $CaWO_4$: இது இயற்கையில் ஷீலைட் என்னும் கனிமமாகக் காணக் கிடைக்கிறது. இது நாற்பட்டை (tetragonal) வடிவில் படிகமாகிறது. இதன் படிக அமைப்பு

படத்தில் தரப்பட்டுள்ளது (படம் 56). $PbWO_4$, Pb MoO_4 ஆகியனவும் இதே உள்ளமைப்பைக் கொண்டுள்ளன.

10-19. டங்ஸ்ட்டேட் வெண்கலங்கள்: கார உலோக டங்ஸ்ட்டேட்டுகள் டங்ஸ்ட்டனுடன் சூடேற்றி ஒடுக்கப்படும்போது அல்லது உருகிய நிலையில் மின்னாற் பகுக்கப்படும்போது ஆழ்ந்த நிறமுடைய வினைத்திறமற்ற பொருள்கள் கிடைக்கின்றன; இவை குறை உலோகப் பண்புகளைக் (Semimetallic properties) கொண்டுள்ளன. இவை நல்ல மின்கடத்திகளாகும். இவை "டங்ஸ்ட்டன் வெண்கலங்கள்" tungsten bronzes) எனப்படுகின்றன. இவை $MWOx_3$ என்ற பொது வாய்பாடு உடையவை ($M = Li$, Na அல்லது K; $x < 1$). இவை குறைபாடுள்ள படிகக் கூட்டமைப்பு (defect lattices) கொண்டுள்ளன; கார உலோக அணுக்கள் சில பகுதி இடங்களையே நிரப்பியுள்ளன [படம் 57]. x-ன்மதிப்பு அதிக



படம் 57. டங்ஸ்ட்டன் வெண்கலத்தின் உள்ளமைப்பு

மாக இருக்கும்போது (⌒ 0·9) a-பரிமாணத்தின் மதிப்பும் அதிகமாக உள்ளது) (3·85 Å); வெண்கலத்தின் நிறமும் மஞ்சளாக இருக்கும். x-ன் மதிப்பு குறையும்போது a-ன் மதிப்பு குறைகிறது; வெண்கலத்தின் நிறமும் ஆழ்ந்ததாகிறது.

வாய்பாடிலிருந்து டங்ஸ்ட்டனின் மின்னேற்றம் +5க்கும், +6க்கும் இடையே உள்ளது: என்றாலும் இவ்வமைப்பிலுள்ள அயனிகளை W^{6+} என்றே கொள்ளலாம். சோடியம் அணுக்களிலுள்ள எலெக்ட்ரான்களை, படிகக் கூட்டமைப்பு முழுவதும் பரவி நிற்கும் 'எலெக்ட்ரான் வாயு'வின் (electron gas) பகுதியாகக் கொள்ளலாம், இக்கருத்து டங்ஸ்ட்டன் வெண்கலங்களின் உலோக தோற்றப் பொலிவு, மின்கடத்து திறன், குறைந்த

பாரா காந்த ஏற்புத்திறன்கள் (paramagnetic susceptibilities) ஆகியவற்றை விளக்குவதாக அமைந்துள்ளது.

டங்ஸ்ட்டன் வெண்கலத்தின் சில எடுத்துக்காட்டுக்களாவன:

$Na_2W_3O_9$.........சிவப்பு

$Na_2W_4O_{12}$.........ஊதா

$No_2W_5O_{15}$.........நீலம்

மற்றும் $K_2W_4O_{12}$, CaW_4O_{12}...... .....

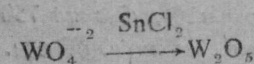
10-20, டங்ஸ்ட்டன் நீலம்

டங்ஸ்ட்டன் டிரை-யாக்ஸைடு அல்லது டங்ஸ்ட்டிக் அமில கரைசலை நீரின் முன்னிலையில் மென்மையாக ஒடுக்கும்போது ஆழ்ந்த நீல நிறமுடைய திட்டமற்ற அமைப்புடைய வினை பொருள்கள் கிடைக்கின்றன. தயாரிக்கும் முறையைப் பொருத்து இவற்றில் பல்வேறு சேர்மங்கள் அடங்கியுள்ளன. இவை "டங்ஸ்ட்டன் நீலங்கள்" (tungsten blues) எனப்படும். பொதுவாக இவையெல்லாம் நீல நிறமுடையவை; இவற்றில் டங்ஸ்ட்டன் அணுவின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை 5-க்கும், 6-க்கும் இடையே உள்ளது. டங்ஸ்ட்டேட் கரைசல்களுடன் HCl-முன்னிலையில் ஸிங்க் அல்லது டின் (II):குளோரைடைச் சேர்க்கும் போது டங்ஸ்ட்டன் நீலம் தோன்றுவது டங்ஸ்ட்டேட்களுக்கான நுண் (Sensitive) சோதனையாகும்.

10-21. பகுப்பாய்வு

(1) தனிமத்தைக் கண்டறியும் பண்பறி பகுப்பாய்வு: (i) டங்ஸ்ட்டேட் கரைசலுடன் குளிர்ந்த அமிலத்தைச் (HCl அல்லது H_2SO_4 சேர்க்கும்போது வெண்ணிற வீழ்படிவாக ($H_2WO_4 \cdot H_2O$)க் கிடைக்கிறது. இதனைச் சூடேற்றிக் கொதிக்க வைத்தால் மஞ்சள் நிற டங்ஸ்ட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

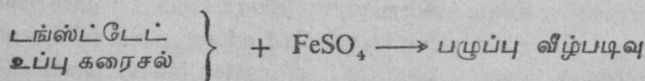
(ii) டங்ஸ்ட்டேட் கரைசலுடன் ஸ்டேனஸ் குளோரைடு, சிறிதளவு அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் ஆகியவற்றைச் சேர்த்தால் மஞ்சள்-நிற வீழ்படிவு கிடைக்கும். அதை கொதிக்க வைக்கும்பொழுது நீல நிற வீழ்படிவு கிடைக்கிறது. இச்சோதனையில் +6 நிலையிலிருந்து குறைந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைக்கு மாறுகிறது.



$$WO_4^{--2} \xrightarrow{SnCl_2} W_2O_5$$

மாலிப்டினம் உடனிருப்பினும் மேற்கண்டவாறு நீலநிற வீழ் படிவு கிடைக்கும். ஆகவே டங்ஸ்ட்டனை மாலிப்டினத்திலிருந்து பிரித்தறிய மாலிப்டேட், டங்ஸ்டேட் கலவை கரைசலுடன் அம்மோனியம் தயோ சயனேட் பின்னர் ஸ்டேனஸ் குளோரைடு ஆகியவற்றைச் சேர்த்தால் மாலிப்டினமானது சிவப்பு நிறமுடைய அணைவுச் சேர்ம வீழ்படிவாகக் கிடைக்கும் [$MO(ScN)_6$]. அது அடர் HCl-ல் கரைந்து விடும். ஆனால் டங்ஸ்ட்டன் ஆக்ஸைடு நீலநிற வீழ்படிவாக இருக்கும்.

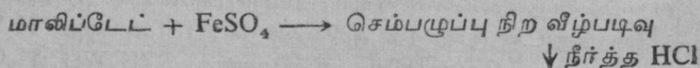
(ii) டங்ஸ்ட்டேட் உப்புக் கரைசலுடன் ஃபெர்ரஸ் சல்பேட் கரைசலை சேர்ப்பின் பழுப்புநிற வீழ்படிவு கிடைக்கும். அந்த வீழ் படிவுடன் நீர்த்த HCl சேர்த்தால் உடனே வெண்ணிற வீழ்படி வாக அது மாறும். பின் வெப்பப்படுத்தினல் வெண்ணிற வீழ் படிவு மஞ்சள்நிற வீழ்படிவாக மாறிவிடும்.



↓ நீர்த்த HCl

மஞ்சள் நிற வீழ்படிவு ⟵ △ ⟵ வெண்ணிற வீழ்படிவு

[மாலிப்டேட்டுகள் ஃபெர்ரஸ் சல்பேட்டுக் கரைசலுடன் செம்பழுப்புநிற வீழ்படிவைத் தரும். அவ்வீழ்படிவை சூடேற்றும் போது வெப்பநிலை உயர உயர பச்சை நிறமாக மாறும். ஆனல் குளிர்விக்கும்போது மீண்டும் நீலநிறத்தை அடையும் என்பது ஒப்பிட்டு நோக்கத் தக்கது.]



↓ நீர்த்த HCl

வெப்பப்படுத்துதல்

பச்சைநிற வீழ்படிவு ⟵ ⟶ நீல நிற வீழ்படிவு

2. எடையறி பகுப்பாய்வு: (i) டங்ஸ்ட்டேட் கரைசலுடன் பென்ஸிடின் (Benzidine) கரைசல் வெண்மையான வீழ்படிவைத் தருகிறது. இவ்வீழ்படிவுடன் சிறிதளவு நீர்த்த H_2SO_4 சேர்த்து வடிகட்டி வெப்பப்படுத்தும்போது டங்ஸ்ட்டன் ஆக்ஸைடு (WO_3) ஆக மாற்றப்படுகிறது; அதன் எடை காணப்படுகிறது.

(ii) டங்ஸ்ட்டேட் கரைசல் பேரியம் குளோரைடு கரைசல் மூலம் பேரியம் டங்ஸ்ட்டேட்டாக மாற்றப்பட்டு, பின்னர் 750°C அளவில் வெப்ப படுத்தப்பட்டு, அதன் எடை காணப்படுகிறது.

11. பிளாட்டின உலோகங்கள்

(The Platinum Metals)

11-1. தனிம வரிசை அட்டவணையின் VIII தொகுதியில் ஒன்பது உலோகங்கள் உள்ளன. இவை மூன்று வரிசைகளில் மூன்று மும்மைகளாக (triads) அமைந்துள்ளன.

VII B	VIII			IB
Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29
Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47
Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79

Fe, Co, Ni, என்ற சுமார் 8 ஒப்பு அடர்த்தியுடைய அயர்ன் பிரிவு மும்மை உலோகங்கள் முதல் வரிசையில் உள்ளன. அடுத்து சுமார் 12 ஒப்பு அடர்த்தி கொண்ட Ru, Rh, Pd ஆகிய மும்மை உலோகங்கள் உள்ளன. சுமார் 22 ஒப்பு அடர்த்தியுடைய Os, Ir, Pt, ஆகிய கனமான உலோகங்கள் மூன்றுவது வரிசையிலுள்ளன. இரண்டு, மூன்றும் வரிசைகளிலுள்ள ருதீனியம், ரோடியம், பெலாடியம், ஆஸ்மியம், இரிடியம், பிளாட்டினம் ஆகியவை பிளாட்டினத் தொகுதி உலோகங்கள் எனப்படும். இவை இயற்கையில் மிக அரிதாகக் கிடைக்கும் தனிமங்களாகும். இவற்றின் அதிகமாகக் காணப்படும் பிளாட்டினத்தின் கிடைக்குமளவு பூமியின் மேலோட்டில் 10^{-6} % ஆகும்; மற்ற தனிமங்களின்

மலினம் சுமார் 10^{-7} % ஆகும்; அயர்ன் மும்மைகள் சிறிது வீரியம் உள்ளவை; ஆனுல் பிளாட்டினக் குடும்ப மும்மைகள் சாதாரண நிலையில் மந்தமாகச் செயல்படுபவை; இவை மிக்க உறுதியானவை வினைவேக மாற்றிகளாகப் பயன்படுபவை.

11–2. பிளாட்டின உலோகங்களின் கடைநிலை எலெக்ட்ரான் அமைப்பு பற்றி ஐயப்பாடு உள்ளது; ns-மட்டத்தைவிட (n-1)d-மட்டத்தை நிரப்பும் போக்கு ஒவ்வொரு மும்மையிலும் அதிகரிப்பதைக் காண்கிருேம்.

பிளாட்டின உலோகங்களின் சில பண்புகள்

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
அணு எண்	44	45	46	76	77	78
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	$4d^7 \cdot 5s^1$	$4d^8 \cdot 5s^1$	$4d^{10}$	$5d^6 \cdot 6s^2$	$5d^9$	$5d^6 \cdot 6s^1$
அணு ஆரம்,(Å)	1·24	1·25	1·28	1·26	1·26	1·29
அயனி ஆரம், M^{2+}(Å)	—	—	0·65	—	—	0·52
M^{3+}(Å)	—	0·69	—	—	—	—
M^{4+}(Å)	0·65	—	—	0·67	0·66	—

இவ்வுலோகங்கள் ஏறத்தாழ ஒரேமாதிரியான அணு ஆரங்களைக் கொண்டிருப்பதன் விளைவாக இவற்றின் இயல்பியல் பண்புகள் பெரிதும் ஒத்துள்ளன. இத்தனிமங்களின் முதல் அயனியாக்கும் மின்னழுத்தங்கள் மற்ற இடைநிலைத் தனிமங்களின் மின்னழுத்தங்களை விட அதிகமில்லை; இவை ஸிங்க்கின் அயனியாக்கும் மின்னழுத்தத்தைவிட (9·4 ev) குறைவாகும். எனினும் இவற்றின் திட்ட மின்முனை அழுத்தங்கள் (standrad electrode potentials) மிக அதிகமாக உள்ளன.

அயனியாக்கும் மின்முனை அழுத்தங்கள்

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம் I(eV)	7·5	7.7	8·3	8·7	9·2	9·0
($E^{\circ}hM^{2+}/M$...V)	+0·45	+0·6	+0·85	+08·5	+1·0	+1·2

செயலறு நிலையை எய்தும் போக்கு இவ்வுலோகங்களில் காணப்படுவதும் வேதியியல் மாறுபாட்டில் பாதிக்கப்படாத இவற்றின் உயர்தன்மையை (noble character) அதிகரிக்கச் செய்கின்றது. பிளாட்டினம், ஆஸ்மியம், பெலாடியம் ஆகியவை மட்டுமே ராஜத் திராவகத்தில் கரைகின்றன.

மாலிப்டினமும் டங்ஸ்ட்டனும் குரோமியத்துடன் கொண்டிருக்கும் தொடர்பைப் போல ருதீனியமும், ஆஸ்மியமும் அயர்னுடன் தொடர்புடையனவாகும். இவை உயர்ந்த மின்னேற்ற எண்களைக் கொண்டுள்ளன. எ-டு: OsO_4. ஆனல் ஃபுளூரைடுகளில் மிக உயர்ந்த மின்னேற்றமுடையது ஆகும், எ-டு: OsF_6 (weinstock & Mahn 1958). இவ்வுலோகங்களின் மின்னேற்ற எண்களாவன:

Ru ... 3, 4, (5), 6, (7) 8	Rh...(1).3	pd...(O), 2, 4
OS ... 3, 4, (5), 6, 8	Ir...(O) 3,4,(5),(6)	pt 2, 4

ருதீனியத்திலிருந்து ரேடியத்திற்கும், ஆஸ்மியத்திலிருந்து இரிடியத்திற்கும் செல்லும்போது மின்னேற்ற எண்கள் திடீரெனக் குறைகின்றன. இவற்றிற்கு முன்னுள்ள இடைநிலைத் தனிமங்களின் மின்னேற்ற அமைப்பு தனிம அட்டவணையில் இவ்விடத்தில் மாறுபாடு அடைகிறது. இதற்குப் பிறகுள்ள தனிமங்களின் மின்னேற்ற எண்களில் குறைந்த வேறுபாடே காணப்படுகிறது. இதனை முதல் பத்தியிலுள்ள Fe, Ru Os, அடுத்த பத்தியிலுள்ள Co, Rh Ir ஆகியவற்றிற்கு இடையே இருப்பதைவிட Ni, Pd, Pt, ஆகியவற்றிடையே உள்ள நெருங்கியத் தொடர்பில் அறியலாம். Ni, Pd, Pt ஆகியவை பொதுவாக +2 மின்னேற்றத்தைக்

கொண்டுள்ளன; பிளாட்டினத்தில் மட்டும் +4 அயனி பொது வாகக் காணப்படுகிறது. இவைகளெல்லாம் ஹைட்ரஜனை அதிக மாக உறிஞ்சுகின்றன. இவற்றின் அணைவுச் சேர்மங்கள் ஒத்தவை களாக உள்ளன.

ருதீனியம், ஆஸ்மியம் ஆகியவற்றின் சேர்மங்களில் + 5 மின்னேற்றம் காணப்படுகிறது. எ-டு $CsRuF_6$, $Na\ Os\ F_6$. பெர்-ருதினேட்டுகளில், $KRuO_4$, ருதீனியத்தின் மின்னேற்றம் + 7 ஆகும் $[Rh\ (PhNC)_4]^+$அயனியில் Rh^{I} காணப்படுகிறது. $Na_2\ Ir\ F_6$—ல் Ir^{IV}-ம், IrF_6-ல் Ir^{VI}-ம் உள்ளன. $Ir\ (NH_3)_5$–ல் Ir°-ம், $Pd(NH_3)_4$-ல் Pd°-ம் காணப்படுகின்றன. உலோகம் + 4 மின்னேற்றத்தையும், பாதி நிரம்பிய d-ஷெல்லேயும் கொண்டுள்ள அணைவுச் சேர்மங்களின் நிலைத் தன்மை Co, Rh, Ir என்ற வரிசையில் அதிகரித்துக்கொண்டே செல்கிறது. இவற்றில் 6-ஒருங்கிணைதல் பொதுவாகக் காணப்படுகிறது.

பெரும்பாலான அணைவுச் சேர்மங்கள் எண்முக வடி வுடையன. ஆனால் $Pd.^{II}\ Pt^{II}$ ஆகியவை மட்டும் சதுர-ஒருங் கிணைதலில் காணப்படுகின்றன.

11-3. உலோகங்கள்

பிளாட்டின உலோகங்கள் இயற்கையில் பொதுவாக ஒன்றோ டொன்று இணைந்து காணப்படுகின்றன. ஆஸ்மிரியம் என்பது ஆஸ்மியமும், இரிடியமும் இணைந்து இயற்கையில் கிடைக்கும் உலோகக் கலவையாகும்.

இவ்வுலோகங்களின் முக்கியத் தாதுக்களாவன:
ஸ்பெரிலைட் (Sperrylite), $PtAs_3$
கூப்பெரைட் (Cooperite), Pts
பிராக்கைட் (Braggite) (Pt, Pd, Ni)S

நிக்கல், காப்பர் ஆகியவற்றை மின்னாற் தூய்மையாக்கும் போது கிடைக்கும் கரையாத கசடுகளிலிருந்து பிளாட்டின உலோகங்களும் காப்பர், கோல்டு முதலியனவும் பிரித்தகற்றப் படுகின்றன. பிளாட்டின உலோகங்களைப் பிரித்தெடுக்கும் முறை கீழ்க்காணும் செயல்முறைச் சுருக்கத்தில் தரப்பட்டுள்ளது:

Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Ag, Au

↓ சூடான இராஜதிராவகம்

கரையாத குளோரைடுகள்
Au, Rh, Ag, Ir

| Pbo, Na_2 Co_3, கரி ஆகியவற்றுடன் சூடேற்றுதல்

லெட்டில் காரீயத்தில் உலோகங்களின் கரைசல்

| Pb-ன் அளவைக் குறைக்கப் புடமிடுதல் HNO_3-உடன்வினைபடுத்துதல்

- வீழ்படிவு
  Ru, Rh, Ir

  | $NaHSO_4$-உடன் உருக்குதல் நீரைச் சேர்த்தல்

  - கரைசல்
    Rh (சல்ஃபேட்டு)
  - கசடு
    Ru, Ir

    | காரத்துடன் உருக்குதல்

    - Na_2 RuO_4
    - கசடு Ir
- Pb-Ag நைட்ரேட்டுகளாகக் கரைதல் [$PbSO_4$-ஐவீழ்படிவாக்குதல்]

கரைசல்
குளோரோ-அணைவுச் சேர்மங்களாக
Pt, Pd, Au

↓ நீர்த்த கரைசலுடன் $FeSO_4$ சேர்த்தல்

- கரைசலில்
  Pt, Pd

  | NH_4Cl சேர்த்தல்

  - வீழ்படிவு
    $(NH_4)_2$ $PtCl_6$
  - Pd கரைசல்

    ↓ NH_3, HCl ஆகியவற்றை அடுத்தடுத்துச் சேர்த்தல்

    வீழ்படிவு
    Pd $(NH_3)_2$ Cl_2
- Au வீழ்படிவாகுதல்
  "பழுப்பு கோல்டு"

பிளாட்டின உலோகங்களின் அடர்த்திகளை இரு தொகுதிகளாகப் பிரிக்கலாம். கடைசி மும்மை உலோகங்கள் உயர்ந்த அடர்த்தியுடையவை. எனினும் அயர்ன், கோபால்ட், நிக்கல் ஆகியவற்றைவிட சற்று அதிகமான அணுப்பருமன்களைக் கொண்டுள்ளன ருதீனியமும் ஆஸ்மியமும் அறுகோண நெருங்கி அடக்கி (h.c.p) அமைப்புடையவை; ஏனையவை முகப்பு மைய கனசதுர (f.c.p) அமைப்பைக் கொண்டுள்ளன. இவ்வுலோகங்களின் அணு எண்கள் அதிகரிக்கும்போது ஒவ்வொரு மும்மையிலும் அவற்றின் உருகுநிலைகள் குறைந்து கொண்டு செல்கின்றன; ஆனால் அனைத்துமே உயர்ந்த உருகுநிலைகளைக் கொண்டவை.

தனிமம்	தோற்றப் பொலிவும் இயல்பும்	அடர்த்தி கி/மி·லி	அணுப் பருமன்	உருகு நிலை (°C)
Ru	சாம்பல் கலந்த வெண்மை; நொறுங்கும் இயல்புடையது; சுமாராகக் கடினமானது.	12·2	8·6	2500
Rh	வெள்ளி போன்ற வெண்ணிறம்; மென்மையானது; கம்பியாக நீட்டலாம்.	12·4	8·8	1970
Pd	சாம்பல் கலந்த வெண்மை; பளபளப்பு உடையது; கம்பியாக நீட்டலாம்; தகடாக அடிக்கலாம்.	11·9	9·0	1560
Os	சாம்பல் கலந்த வெண்மை; நொறுங்கும் இயல்புடையது; சுமாரான கடினத் தன்மையுடையது;	22·5	8·5	2700
Ir	வெள்ளி போன்ற வெண்மை; கடினமானது; நொறுங்கும் இயல்புடையது.	22·4	8·6	2450
Pt	சாம்பல் கலந்த வெண்மை; பளபளப்பானது. கம்பியாக நீட்டலாம்; தகடாக அடிக்கலாம்.	21·4	9·1	1770

பிளாட்டினமும் பெலாடியமும் வினைவேக மாற்றிகளாகப் பயன்படுகின்றன. பிளாட்டின உலோகங்கள் அரிமானத் தடை கொண்டவை. மின்முனைகள், மூசைகள், ரேயானை வெளியேற்றும் துளைமுகப்புகள் ஆகியவை செய்வதில் பிளாட்டினம் பயன்படுகிறது. பெலாடியம் ஹைட்ரஜனைத் தூய்மைப் படுத்துவதில் பயன்படுகிறது.

இவ்வுலோகங்கள் வினைத்திறம் குறைந்தவை Ru, Os ஆகிய இரண்டும் 100°-க்கு கீழே கனிம அமிலங்களால் பாதிக்கப் படுவதில்லை. இவற்றைக் கரைப்பதற்கு கார ஆக்ஸிஜனேற்றம் சிறந்த வழியாகும், எ-டு: $NaOH + Na_2O_2$, $KClO_3$, Rh, Ir ஆகியவை அமிலங்களின் வினைக்கு ஆளாவதில்லை. இவை ராஜத்திராவகத்திலும் கரைவதில்லை. நன்கு பொடியாக்கப்பட்ட ரேடியத்தை ராஜதிராவகத்தில் அல்லது சூடான H_2SO_4-ல் கரைக்கலாம். இவ்விரண்டு உலோகங்களும் ஆக்ஸிஜன் அழுத்தத்தில் அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரையும்.

Pd, Pt ஆகியவை மற்ற உலோகங்களைவிட வினைத்திறமுடைய Pd நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைகிறது. கடற்பஞ்சு போன்ற Pd ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் குளோரின் அல்லது ஆக்ஸிஜன் முன்னிலையில் மெதுவாகக் கரையும். தனிப்பட்ட எந்த கனிம அமிலத்திலும் Pt கரைவதில்லை: அது ராஜத் திராவகத்தில் எளிதில் கரையும்.

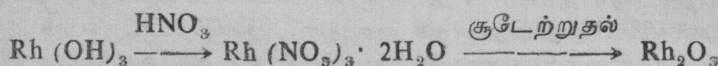
இவ்வுலோகங்களில் பிளாட்டினம் ஆக்ஸிஜனுடன் வினை புரிவதில்லை. ருதீனியமும், ஆஸ்மியமும் எளிதில் ஆவியாகும் ஆக்ஸைடுகளை MO_4,த் தருகின்றன. காரங்களுடனும் ஆக்ஸிஜனேற்றிகளுடனும் உருக்கப் படும்போது ஆஸ்மேட்டுகளையும், M^I_2 OsO_4, ருதினேட்டுகளையும் M^I_2 RuO_4, உண்டாக்குகின்றன. பெலாடியத்தையும், ருதீனியத்தையும் 600–800-க்குச் சூடேற்றும்போது அவற்றில் ஆக்ஸைடு அவற்றில் மேற்படலமாகப் படிகிறது; ஆனால் 1000°-ல் இவை சிதைவடைந்து பிரகாசமான உலோகத்தைத் தருகிறது. எல்லா உலோகங்களும் 400°-க்கு மேற்பட்ட வெப்பநிலைகளில் குளோரினுடன் வினைபுரிகின்றன.

11-4. ஆக்ஸைடுகள்

PdO-ல் Pd + 2 மின்னேற்றம் கொண்டுள்ளது; இது $PdCl_2$-ஐ $NaNO_3$-உடன் 600 °ல் சூடேற்றி, உண்டாகும் சோடியம் உப்புக்களைக் கரைத்து பின்னர் எஞ்சி நிற்கிறது. இதனுடன் PtO ஒத்த வடிவுடையது. இதனைக் கறுப்புநிற $Pt(OH)_2$-ஐக் கவனமாகச் சூடேற்றிப் பெறலாம்.

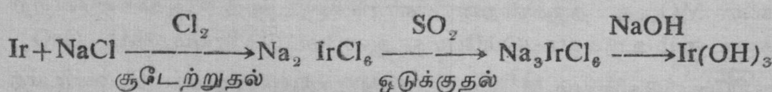
	M^{II}	M^{III}	M^{IV}	M^{VIII}
Ru	—	—	RuO_2	RuO_4
Rh	—	Rh_2O_3	—	—
Pd	PdO	—	—	—
Os	—	—	OsO_2	OsO_4
Ir	—	—	IrO_2	—
Pt	PtO	—	PtO_2	—

$RhCl_3$ கரைசலுடன் சிறிது மிகுதியாகக் காரத்தைச் சேர்க்கும் போது மஞ்சள்நிற $Rh(OH)_3$ வீழ்படிவாகிறது. இதனை நைட்ரேட்டாக மாற்றி, பின்னர்சூடேற்றினால் Rh_2O_3 கிடைக்கிறது.



$$Rh(OH)_3 \xrightarrow{HNO_3} Rh(NO_3)_3 \cdot 2H_2O \xrightarrow{\text{சூடேற்றுதல்}} Rh_2O_3$$

பச்சைநிற $Ir(OH)_3$ என்னும் சேர்மம் Na_3IrCl_6-ஐ சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் சேர்த்து செஞ்சூட்டு நிலைக்குச் சூடேற்றும்போது கிடைக்கிறது.

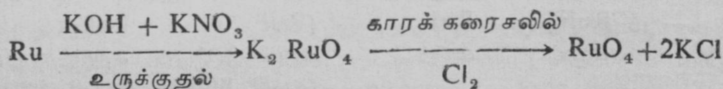


$$Ir + NaCl \xrightarrow[\text{சூடேற்றுதல்}]{Cl_2} Na_2IrCl_6 \xrightarrow[\text{ஒடுக்குதல்}]{SO_2} Na_3IrCl_6 \xrightarrow{NaOH} Ir(OH)_3$$

இந்த ஹைட்ராக்ஸைடு, Ir^{III} சேர்மங்களின் துவக்கப் பொருளாகப் பயன்படுகிறது; இந்நிலையில் ஆக்ஸைடு கிடையாது.

Na_2IrCl_6 கரைசலை சோடியம் புரோமேட்டுடன் (PH_6-ல்) கொதிக்க வைக்கும்போது கறுநீல $Ir(OH)_4$ வீழ்படிவாகிறது; இதனை 500°-ல் மந்தச் சூழலில் சூடேற்றும்போது கறுப்புநிற IrO_2 ஆக மாற்றப்படுகிறது. இதனை RuO_2-ஐப் போல நேரடிச் சேர்க்கையாலும் தயாரிக்கலாம். OsO_4-ஐ ஒடுக்கும்போது OsO_2 கிடைக்கிறது. இம்மூன்று ஆக்ஸைடுகளும் ரூட்டைல் படிக அமைப்புடையவை. பிளாட்டினம் நேரடியாக ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைவதில்லை. H_2PtCl_6-ஐ $NaNO_3$-உடன் 500°-ல் உருக்கி, சோடியம் உப்புக்களைக் கழுவிய பின்னர் PtO_2 கிடைக்கிறது.

ருதீனியம், ஆஸ்மியம் ஆகியவற்றின் டெட்ராக்ஸைடுகள் குறைந்த உருகுநிலையுடைய திண்மங்களாகும். (RuO_4 25°; OsO_4...41°) ருதீனேட்டின் காரக் கரைசல் வழியே குளோரினைச் செலுத்தும்போது RuO_4 உண்டாக்குகிறது; பொட்டாசியம் ருதீனேட்டை பெர்-அயோடிக் அமிலத்தால் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடையச் செய்து இதனைத் தயாரிப்பது சிறந்த முறையாகும் (Martin 1952).



$$Ru \xrightarrow[\text{உருக்குதல்}]{KOH + KNO_3} K_2RuO_4 \xrightarrow[Cl_2]{\text{காரக் கரைசலில்}} RuO_4 + 2KCl$$

நிலையான OsO_4-ஐ நன்கு பிளவுபட்ட நிலையிலுள்ள ஆஸ்மியத்தை ஆக்ஸிஜனில் சூடேற்றி தயாரிக்கப்படுகிறது.

பிளாட்டின உலோக ஆக்ஸைடுகள்

ஆக்ஸைடு	நிறம்	உள்ளமைப்பு	தயாரிப்பு
RuO_2	கறுநீலம்	ரூட்டைல்	Ru அல்லது RuS_2 மீது O_2 வினைபுரிதல் (500-700°)
RuO_4	ஆரஞ்சு-மஞ்சள்	நான்முக மூலக்கூறுகள்	K_2RuO_4–பெர் அயோடிக் அமிலத்தால் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைதல்
Rh_2O_3	பழுப்பு	கோரண்டம்	Rh^{III} NO_3-ஐச் சூடேற்றுதல்
PdO	கறுப்பு	—	Pd மீது O_2 வினைபுரிதல்
OsO_2	கறும் பழுப்பு	ரூட்டைல்	OsO_4-ஐச் சூடேற்றுதல்
OsO_4	நிறமற்ற படிகங்கள்	நான்முக மூலக்கூறுகள்	நன்கு பொடியான Os-ஐ ஆக்ஸிஜனில் சூடேற்றுதல்
IrO_2	கறுப்பு	ரூட்டைல்	500°-ல் $Ir+O_2$ (மந்தச் சூழலில்)
PtO	சாம்பல் நிறத்தூள்	—	$Pt(OH)_2$-ஐச் சூடேற்றுதல்
PtO_2	பழுப்பு	—	H_2PtCl_6-ஐ $NaNO_3$-உடன் உருக்குதல்

11-5. ஃபுளூரைடுகள்

பிளாட்டினத் தொகுதி உலோகங்களின் ஃபுளூரைடுகளையும் அவற்றின் சில பண்புகளையும் காண்போம்:

II	III	IV	V	VI
—	RuF_3 பழுப்பு	RuF_4 மஞ்சள்	$[RuF_5]_4$ கறும்பழுப்பு (உ.நி. 86.5° கெ.நி. 227°)	RuF_6 கறும்பழுப்பு (உ.நி. 54°)
—	RhF_3 சிவப்பு	RhF_4 நீலம்	$[RhF_5]_4$ சிவப்பு	RhF_6 மஞ்சள்
PdF_2 ஊதா	—	PdF_4 செங்கல் சிவப்பு	—	—
—	—	OsF_4 மஞ்சள்	$[OsF_5]_4$ பச்சை (உ.நி. 70°; கொ.நி. 226°)	OsF_6 மஞ்சள் கலந்த பச்சை
—	IrF_3 கறுப்பு	—	$[IrF_5]_4$ மஞ்சள் (உ.நி. 104°)	IrF_6 மஞ்சள் உ.நி. 44°; கொ.நி. 53°
—	—	PtF_4	$[PtF_5]_n$ ஆழ்ந்த சிவப்பு (உ.நி. 61·3°; கொ.நி. 69.1°	

ஹெக்ஸா—ஃபுளூரைடுகள்: பெலாடியத்தைத் தவிர ஏனைய உலோகங்கள் ஹெக்ஸா-ஃபுளூரைடுகளைத் தருகின்றன. 300°-ல் ஆஸ்மியத்தின் ஃபுளூரினேற்றத்தின்போது OsF_6 கிடைக்கிறது. இது இத் தொகுதியில் மிக்க நிலையான சேர்மமாகும். ஹெக்ஸா-ஃபுளூரைடுகள் பிரிகையடைந்து ஃபுளூரினையும் கீழ் நிலை (குறைந்த இணைதிறன் கொண்ட) புஃளூரைடுகளையும் (RuF_5, RhF_5, PtF_4) தருகின்றன PtF_6 நிலையற்றது. இது திறன் மிக்க ஆக்ஸிஜனேற்றிகளில் ஒன்றாகும்.

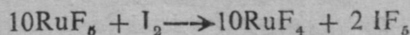
ஹெக்ஸா-ஃபுளூரைடுகள் வினைத்திறம் மிக்கவை, அரித்துத் தின்னவல்ல (Corrosive) பொருள்களாகும்; எனவே இவற்றைக் கையாளும்போது நிக்கல் அல்லது படிகக்கல் சாதனங்களைப் பயன்படுத்தலாம். அறை வெப்ப நிலையில் PtF_6, RhF_6 ஆகியவை கண்ணாடியுடன் வினைபுரிகின்றன. வெப்பச் சிதைவினால் மட்டுமின்றி புறஊதா கதிர்வீச்சாலும் இவை கீழ் நிலை ஃபுளூரைடுகளாகச் சிதைவுறுகின்றன; OsF_6 கூட சிதைவுற்று OsF_5-ஐத் தருகிறது. இவை நீருடன் வீரியத்துடன் வினைபுரிகின்றன; எடுத்துக் காட்டாக, IrF_6–லிருந்து HF, O_2. O_3, IrO_2 ஆகியனவும் OsF_6 லிருந்து OsF_4, HF, OsF_6– ஆகியனவும் கிடைக்கின்றன. ஹெக்ஸா-ஃபுளூரைடுகளெல்லாம் எண்முக வடிவுடையவை.

சில ஹெக்ஸா-ஃபுளூரைடுகள் எளிதில் ஆவியாகும் தன்மையுடையவை: IrF_6 (உ.நி. 44°; கொ.நி. 53°) OsF_6 (உ.நி. 35°, கொ.நி. 47°)

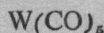
பென்டா-ஃபுளூரைடுகள்: ஹெக்ஸா-ஃபுளூரைடுகள், MF_6, வெப்பத்தினால் பிரிகையடையும்போது இவை உண்டாகின்றன. ஃபுளூரினேற்ற வினைகளினாலும் இவற்றைத் தயாரிக்கலாம். 300°-ல் ருதீனியத்தின் ஃபுளூரினேற்றத்தால் கிடைப்பது RuF_5; 350°-ல் $PtCl_2$-ன் ஃபுளூரினேற்றத்தினால் விளைவது PtF_5 ஆகும் OsF_5-ன் UV பிரிகையினால் OsF_5 கிடைக்கிறது 400°-ல். ரோடியம் ஃபுளூரினேற்றமடையும்போது RhF_5, 360°-ல் Ir-ன் ஃபுளூரினேற்றத்தால் IrF_5-ம் உண்டாகின்றன.

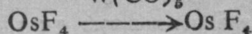
பென்டா-ஃபுளூரைடுகளும் வினைத்திறம் உடையவை. எளிதில் நீராற் சிதைவடையும் தன்மையன. PtF_5-எளிதில் சரிவிகிதச் சிதைவுற்று PtF_4, PtF_6 ஆகியவைகளாகப் பிரிகிறது. RuF_5 நான்கு படி மூலக் கூறுகளாக (tetrameric) உள்ளது. IrF_5, OsF_5 ஆகியவை RuF_5-உடன் ஒத்த வடிவுடையனவாகும். இவைகளும் நான்கு படி மூலக்கூறுகளாகவே உள்ளன. இவற்றைச் சூடேற்றும்போது ஏற்படும் நிறமாற்றங்கள் பல படிகள் பிரிவதால் (de-Polymerization) இருக்கலாம். எடுத்துக் காட்டு: பச்சை நிற $[OsF_5]_4$ ⟶ பச்சை நிற நீர்மம் ⟶ நீலநிற நீர்மம் ⟶ நிறமற்ற ஆவி.

டெட்ரா-ஃபுளூரைடுகள்: டெட்ரா-ஃபுளூரைடுகளைத் தயாரிக்கும் சில முறைகளாவன:

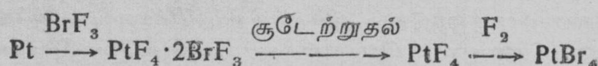


$$10RuF_5 + I_2 \longrightarrow 10RuF_4 + 2\,IF_5$$

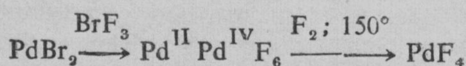




$$OsF_4 \xrightarrow{W(CO)_5} OsF_4$$



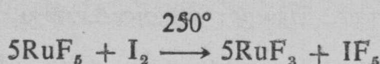
$$Pt \xrightarrow{BrF_3} PtF_4 \cdot 2BrF_3 \xrightarrow{\text{சூடேற்றுதல்}} PtF_4 \xrightarrow{F_2} PtBr_4$$



$$PdBr_2 \xrightarrow{BrF_3} Pd^{II}Pd^{IV}F_6 \xrightarrow{F_2;\ 150^\circ} PdF_4$$

டெட்ரா ஃபுளூரைடுகள் நீருடன் வீரியத்துடன் நீராற் சிதைவடைகின்றன.

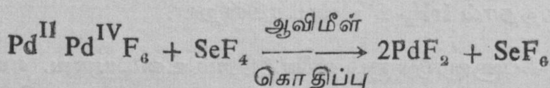
டிரை-ஃபுளூரைடுகள்: RuF_5-ஐ ஒடுக்கி டிரை-ஃபுளூரைடைத் தயாரிக்கலாம்.



$$5RuF_5 + I_2 \xrightarrow{250^\circ} 5RuF_3 + IF_5$$

500-600°-ல் Rh அல்லது $RhCl_3$-ன் நேரடியான ஃபுளூரினேற்றத்தால் RhF_3 கிடைக்கிறது. Rh^{III}-ன் ஃபுளூரைடு கரைசல்களிலிருந்து நீரேறிகள் $RhF_3 \cdot 6H_2O$; $RhF_3 \cdot 9H_2O$ படிகங்களாகக் கிடைக்கின்றன. IrF_6 *50°*-ல் இரிடியத்துடன் ஒடுக்கப்படும்போது IrF_3 உண்டாகிறது. பெலாடியம் டிரை-ஃபுளூரைடு உண்மையில் $Pd^{II}Pd^{IV}F_6$ எனக் காட்டப்பட்டுள்ளது.

டை-ஃபுளூரைடுகள்: பெலாடஸ் ஃபுளூரைடு கீழ்க்காணும் வினையில் உண்டாகிறது.



$$Pd^{II}Pd^{IV}F_6 + SeF_4 \xrightarrow[\text{கொதிப்பு}]{\text{ஆவிமீள்}} 2PdF_2 + SeF_6$$

PdF_2 பாரா-காந்தத் தன்மையுடைய சேர்மம்; இதன் திருப்பு திறன் காணப்படும் எண்முக ஒருங்கிணைதலுக்கு ஏற்ப அமைந்துள்ளது. Pd^{2+} அயனி $Pd^{II}Pd^{IV}F_6$, $Pd^{II}Sn^{IV}F_6$, $Pd^{II}Ge^{IV}F_6$ ஆகியவைகளிலும் காணப்படுகிறது.

ஆக்ஸோ-ஃபுளூரைடுகள்: ருதீனியம், BrF_3-உடன் வினைபுரிவதால் நிறமற்ற $RuOF_4$ கிடைக்கிறது. கண்ணாடி தாக்கப்படுவதிலிருந்து வினையில் பயன்படும் ஆக்ஸிஜன் பெறப்படுகிறது. OsO_4 மீது KBr மு BrF_3 வினைபுரியும்போது $KOsO_3F_3$ என்னும் நிலையான ஆரஞ்சு நிறத்திண்மம் உண்டாகிறது; மிகுதியான OsO_4 முன்னிலையில் 100°-ல் எளிதில் ஆவியாகும், ஆரஞ்சு நிற OsO_3F_2 உண்டாகிறது. OsO_2-ன் நேரடி ஃபுளூரினேற்றத்தினல் மரகதப் பச்சை நிறமுடைய $OsOF_5$ கிடைக்கிறது; இது UF_6-உடன் ஒத்த வடிவுடையது $OsOF_4$, $PtOF_3$, $PtOF_4$ ஆகியவைகளும் தயாரிக்கப்

பட்டுள்ளன. ரோடியமும், இரிடியமும் ஆக்ஸோ-ஃபுளூரைடுகளை உண்டாக்குவதில்லை.

11-6. குளோரைடுகள், புரோமைடுகள், அயோடைடுகள்

பெரும்பாலான ஹாலைடுகள் 200-800°-ல் தனிமங்களின் நேரடிச் சேர்க்கை மூலம் தயாரிக்கப்படுகின்றன. வெப்பநிலைகளைப்

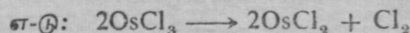
பிளாட்டின உலோகங்களின் ஹாலைடுகள்:

ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
II	$RuCl_2$	—	$PdCl_2$ (சிவப்பு)	$OsCl_2$	—	$PtCl_2$ கறுஞ் சிவப்பு
	—	—	$PdBr_2$ (கறுஞ் சிவப்பு)	—	—	$PtBr_2$ (பழுப்பு)
	—	—	PdI_2 (கறுப்பு)	OsI_2 (கறுப்பு)	—	PtI_2 கறுப்பு
III	$RuCl_3$ (கறுப்பு)	$RhCl_3$ (சிவப்பு)	–	$OsCl_3$ (பழுப்பு)	$IrCl_3$ (செம் பழுப்பு)	—
	$RuBr_3$? (பச்சை)	$RhBr_3$ (கறுஞ் சிவப்பு	—	$OsBr_3$ (கறுஞ் சாம்பல்)	$IrBr_3$ (பழுப்பு)	—
	RuI_3 (கறுப்பு)	RhI_3 (கறுப்பு)	—	OsI_3 (கறுப்பு)	IrI_3 (கறுப்பு)	PtI_3?
IV	—	—	—	$OsCl_4$ (கறுப்பு)	—	$PtCl_4$ (செம் பழுப்பு)
	—	—	—	$OsBr_4$ (கறுப்பு)	$IrBr_4$?	$PtBr_4$ (கறும் பழுப்பு)
	—	—	—	—	IrI_4?	PtI_4 (கறும் பழுப்பு)

பொருத்து விளைபொருட்கள் அமையும். குளோரின் இரிடியத்துடன் 770°-ல் வினைபுரியும்போது $IrCl_2$ உண்டாகிறது; ஆனால் 790°-ல் IrCl கிடைக்கிறது. முக்கியமான சேர்மங்கள் அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளன:

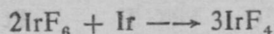
கீழ்நிலை (lower) ஹாலைடுகள் உயர்நிலை ஹாலைடுகளை

(i) குறைந்த அழுத்தத்தில் சூடேற்றித் தயாரிக்கப்படுகின்றன



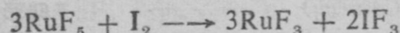
எ-டு: $2OsCl_3 \longrightarrow 2OsCl_2 + Cl_2$

(ii) உலோகத்துடன் சூடேற்றியும் தயாரிக்கலாம்



$2IrF_6 + Ir \longrightarrow 3IrF_4$

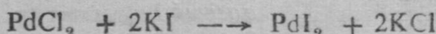
(iii) அயோடின் அல்லது சல்ஃபருடன் ஒடுக்கிப் பெறப்படுகின்றன.



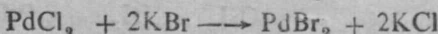
$3RuF_5 + I_2 \longrightarrow 3RuF_3 + 2IF_3$

பிளாட்டினம் (IV) குளோரைடு K_2PtCl_6-லிருந்து தயாரிக்கப்படுகிறது; பிளாட்டினம் ராஜத்திராவகத்தில் கரைக்கப்படுகிறது; கரைசல் அடர் HCl-உடன் பல தடவைகள் ஆவியாக்கப் படுகிறது. விளைபொருளான மாசுகலந்த குளோரோ-பிளாட்டினிக் அமிலத்தை $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, 370°-ல் குளோரினில் சூடேற்றினால் செம்பழுப்புநிற $PtCl_4$ கிடைக்கிறது.

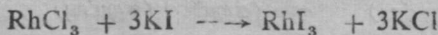
புரோமைடுகளும் அயோடைடுகளும் அவற்றையொத்த குளோரைடுகளை விடக் குறைந்த கரைதிறனுடையனவையாதலால் வீழ்படிவாக்குதல் வினைகள் மூலம் அவை தயாரிக்கப்படுகின்றன.



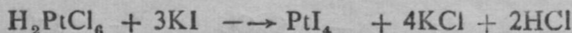
$PdCl_2 + 2KI \longrightarrow PdI_2 + 2KCl$



$PdCl_2 + 2KBr \longrightarrow PdBr_2 + 2KCl$



$RhCl_3 + 3KI \longrightarrow RhI_3 + 3KCl$



$H_2PtCl_6 + 3KI \longrightarrow PtI_4 + 4KCl + 2HCl$

இம்முறையை எல்லாவற்றிற்கும் பொருந்தாது; எடுத்துக்காட்டாக $OsCl_4$-ஐ விட OsI_4 அதிகமான கரைதிறனுடையது; எனவே இதனை OsO_2, HI ஆகியவற்றைக் கொண்டு தயாரிக்கலாம். $PtCl_4$-ஐப் போலவே $PtBr_4$ தயாரிக்கப்படுகிறது. நைட்ரிக் அமிலம், புரோமின் ஆகியவற்றின் கலவையில் பிளாட்டினத்தைக் கரைக்கும்போது H_2PtBr_6 உண்டாகிறது; இதனை உலர்த்தும் போது $PtBr_4$. 2HBr ஆகியவை கிடைக்கின்றன. பெரும்பாலான ஹாலைடுகள் ஆழ்ந்த நிறமுடைய திண்மங்களாகும்; இவற்றினு

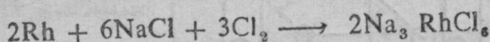
டைய ஆவியாகுந்தன்மை உலோகத்தின் மின்னேற்ற எண்ணிற்கேற்ப அதிகரிக்கிறது.

11-7. ஹாலஜன் அணைவுச் சேர்மங்கள்

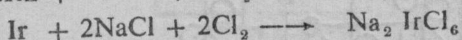
முக்கியமான குளோரோ அயனிகளாவன:

	M^{II}	M^{III}	M^{IV}
Ru	—	$RuCl_6^{3-}$	$RuCl_6^{2-}$
Rh	—	$RuCl_6^{3-}$	—
Pd	$PdCl_4^{2-}$	—	$PdCl_6^{2-}$
Os	—	$OsCl_6^{3-}$	$OsCl_6^{2-}$
Ir	—	$IrCl_6^{3-}$	$IrCl_6^{2-}$
Pt	$PtCl_4^{2-}$	—	$PtCl_6^{2-}$

இவற்றையொத்த புரோமோ, அயோடோ-அணைவுச் சேர்மங்களும் உள்ளன. உலோகத்தைக் கார உலோக குளோரைடுடன் குளோரின் ஒட்டத்தில் சூடேற்றி குளோரோ-அணைவுச் சேர்மங்கள் தயாரிக்கப்படுகின்றன.

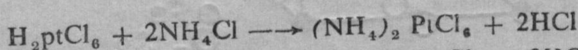


$$2Rh + 6NaCl + 3Cl_2 \longrightarrow 2Na_3\,RhCl_6$$

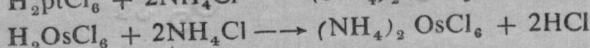


$$Ir + 2NaCl + 2Cl_2 \longrightarrow Na_2\,IrCl_6$$

இச்சேர்மங்களை தயாரிக்கும் மற்றொரு முறை அணைவு குளோரோ-அமிலத்துடன் NH_4Cl அல்லது KCl-ஐச் சேர்ப்பதாகும் (அம்மோனியம் பொட்டாசியம் உப்புக்கள் மிகக் குறைந்த கரைதிறனுடையவை).



$$H_2ptCl_6 + 2NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_2\,PtCl_6 + 2HCl$$



$$H_2OsCl_6 + 2NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_2\,OsCl_6 + 2HCl$$

குளோரோ அணைவுச் சேர்மங்களில் குளோரோ-பிளாட்டினேட்டுகள் (II), (IV) ஆகியவை மட்டுமே நீரியக் கரைசலில் PH-7 ஆக இருக்கும்போது நீராற் சிதைவுறுவதில்லை. ஏனையவை இச்சூழ்நிலைகளில் நீரேறிய ஆக்ஸைடுகளை வீழ்படிவாகத் தருகின்றன.

இச்சேர்மங்களையொத்த அமைப்புடைய $M_2^I\,PdF_6$ வகையைச் சேர்ந்த ஃபுளூரோ பெலடேட்டுகள் (Sharpe 1953), ஃபுளூரோ

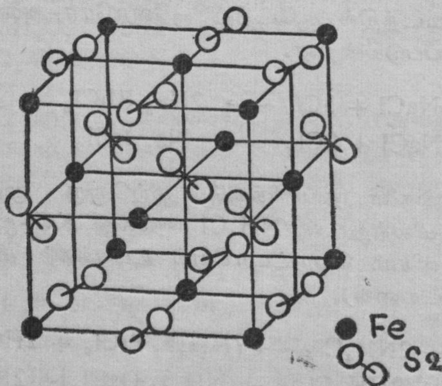
ருதினேட்டுகள் (Hepworth, Peacock & Robinson 1954), ஃப்புளூரோ-பிளாட்டினேட்டுகள் (IV) (Perros & Naeser, 1953) ஆகியவை தயாரிக்கப் பட்டுள்ளன.

11-8. சல்ஃபைடுகள்

பிளாட்டின உலோகங்கள் கீழ்க்காணும் சல்ஃபைடுகள் உண்டாக்குகின்றன:

Ru	—	—	RuS_2
Rh	—	Rh_2S_3	RuS_2
Pd	Pds	—	PdS_2
Os	—	—	OsS_2
Ir	—	Ir_2S_3	IrS_2
Pt	Pts	—	PtS_2

ஆறு உலோகங்களும் டை-சல்ஃபைடுகளை உண்டாக்குகின்றன; ஆனால் இவை ஒரே உள்ளமைப்பு கொண்டவை அல்ல. RuS_2, RhS_2, OsS_2 ஆகியவை கனசதுர, பைரைட்ஸ் அமைப்பு கொண்டுள்ளன; இவ்வமைப்பில் S_2^{2-} அயனிகள் உள்ளன (படம் 58).



படம் 58. FeS_2-ன் உள்ளமைப்பு

ரோடியமும் இரிடியமும் அவற்றின் டிரை-குளாரைடுகளை H_2S-ல் சூடேற்றும்போது M_2S_3 என்னும் வாய்பாடுடைய சல்ஃபைடுகளை உண்டாக்குகின்றன.

PdS தனிமங்களின் நேரடிச் சேர்க்கையால் கிடைக்கிறது. **PtS_2-ஐ** ஒடுக்கி PtS தயாரிக்கப் படுகிறது. நாற்கோண உள்ளமைப்பை க்கொண்டுள்ளன.

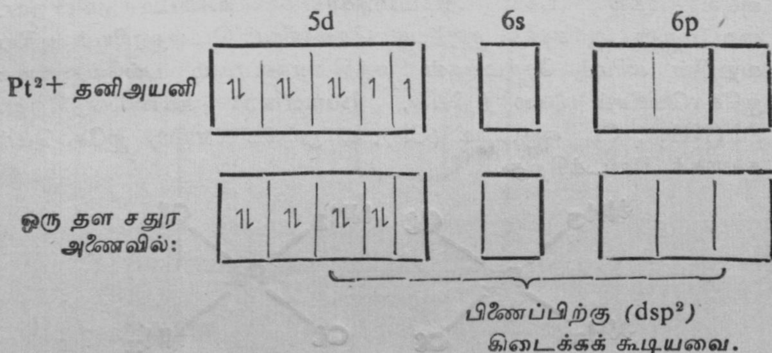
11-9. ஆக்ஸோ-அமில உப்புக்கள்

ரோடியம், இரிடியம் ஆகியவற்றின் சல்ஃபேட்டுகள் முறையே $Rh_2(SO_4)_3.15H_2O$, $Ir_2(SO_4)_3.12H_2O$ வாய்பாடுடையவை. இவை பெலாடியம் (II) சல்ஃபேட்டை, $PdSO_4.2H_2O$, போல உலோகங்கள் மீது H_2SO_4 வினைபுரிந்து கிடைக்கப்பெறுபவையாகும். இச் சல்ஃபேட்டுகள் K, NH_4, Rb, Cs, Tl^I ஆகியவற்றின் சல்ஃபேட்டுகளுடன் சேர்ந்து மஞ்சள்நிற படிகாரங்களைத் தருகின்றன.

பெலாடியம் (II) நைட்ரேட், $Pd(NO_3)_2$. நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைந்துள்ள பெலாடியம் கரைசலிலிருந்து படிகமாக்குதல் மூலம் பெறப்படுகிறது.

11-10. அணைவுச் சேர்மங்கள்

பிளாட்டினத் தொகுதி உலோகங்கள் பல அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகின்றன. சதுர வடிவ Pt^{II} அணைவுச் சேர்மங்களெல்லாம் டயா-காந்தத் தன்மையுடையவை. இதிலிருந்து ஆர்பிட்டல் அமைப்பு அறியப்படுகிறது.

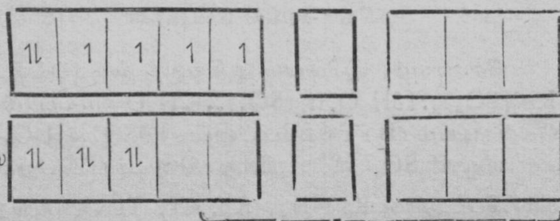


Pd^{IV}, Pt^{IV} ஆகியவற்றின் அணைவுகள் ஒழுங்கான எண்முக வடிவு கொண்டவை; பாரா-காந்த தன்மையுடையவை எதிர் அயனியின் d^6 எலெக்ட்ரான் அமைப்பில் இரண்டு d-ஆர்ப்பிட்டல்கள் d^2sp^3 பிணைப்பு உண்டாவதற்கு உதவுகின்றன.

Ru^{IV}, Ir^{III} அணைவுகள் டயா-காந்தத் தன்மையுடையவை; எண்முக வடிவுடையவை; இவை இணைந்த-சுழற்சிகொண்ட CO^{III} அணைவுகளை ஒத்துள்ளன.

Pt^{4+} தனி அயனி

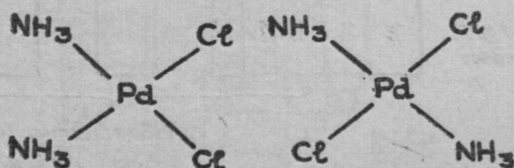
எண்முக அணைவில்



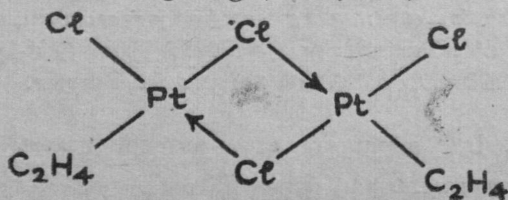
பிணைப்பிற்கு (d^2sp^3)
கிடைக்கக் கூடியவை.

பிளாட்டின உலோகங்கள் எளிய சேர்மங்களில் மின்னேற்றம் கொண்டுள்ளன. Ir, Os ஆகியவை $M^I\ OsF_6$ போன்ற ஃபுளூரைடு களில் +5 மின்னேற்றம் உடையன. $K_2Pd(CN)_4$-ஐ அம்மோனியாவிலுள்ள பொட்டாசியத்தைக் கொண்டு ஒடுக்கிப் பெறப்படும் $K_4Pd(CN)_4$-ல் பெலாடியம் மின்னேற்றமின்றி உள்ளது. கார்பனேல்களிலும் உலோகத்திற்கு மின்னேற்றம் கிடையாது. Pt, Pd-ஐத் தவிர மற்ற உலோகங்களெல்லாம் இத்தகைய கார்பனேல்களை உண்டாக்குகின்றன.

அணைவு ஹாலைடுகள், சயனைடுகள் மட்டுமின்றி இவ்வுலோகங்கள் பல அம்மீன்களையும் உண்டாக்குகின்றன. நைட்ரஜன், ஆர்சனிக், சல்ஃபர், செலீனியம் டெல்லூரியம் ஆகியவற்றின் கரிமச் சேர்மங்கள் ஈந்திணைகளாகும் பல்வேறுவகை ஐசோமெரிசம் (மாற்றியம், Isomerism) காணப்படுகிறது. $Pd(NH_3)_2Cl_2$ ஒரு பக்க (Cis), மாறுபக்க (trans) ஐசோமெர்களாகக் கிடைக்கிறது.



ஈரணுக்கரு பிளாட்டினம்-ஒலிஃபீன் அணைவு $[(Pt\ Cl_2\ C_2H_4)_2]^0$ தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது (Chatt, 6951).



11-(a). பெலாடியம்

(Palladium)

அணு எண்	46		106·7	அணுஎடை எண்
அடர்த்தி கி./மி.லி.	12·0		2.4	ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை
உருகு நிலை, °C	1552	Pd	2·2	எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
கொதிநிலை, °C	3200	பெலாடியம்	8·3	அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	$[Kr]5d^{10}\cdot 5s^{0}$	f.c.c.		படிக அணிக் கோவை

11-11. வரலாறு

1803-ம் ஆண்டில் ஊல்லாஸ்டன் (Wollaston) என்பவரால் பண்படா பிளாட்டின உலோகத்திலிருந்து புதிய உலோகங்கள் கண்டுபிடிக்கப்பட்டன-ஒன்று ரேடியம், மற்றொன்று பெலாடியம் ஆகும். அவர் பண்படா பிளாட்டினத்தை இராஜதிராவகத்தில் கரைத்து மிகுதியாயிருந்த அமிலத்தை ஆவியாக்குதல் மூலம் அகற்றினர்; பின்னர் மெர்க்குரஸ் சயனைடு கரைசலை மஞ்சள் வீழ் படிவு தோன்றும் வரைச் சேர்த்தார். இப்பொருளைக் கழுவி பின்னர் எரித்தபோது வெண்ணிற உலோகம் எஞ்சி நின்றது. மஞ்சள்நிற வீழ்படிவை சல்ஃபர், போராக்ஸ் (வெண்காரம்) ஆகிய

வற்றுடன் சூடேற்றியபோதும் புதிய உலோகம் கிடைக்கிறது. அப்பொழுது புதிதாகக் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட ''பெல்லாஸ்' (Pallas) என்னும் சிறு கிரகத்தின் நினைவைப் போற்றும் வகையில் இப்புதிய உலோகத்திற்கு ''பெலாடியம்'' எனப் பெயரிட்டார்.

11- 12. தோற்றம் (கனிப்பொருளியல்)

பெலாடியம் இயற்கையில் தனி நிலையில் (native) பிரேஸில் நாட்டிலும் யூரல் மலைப் பகுதியிலும் காணப்படுகின்றது. இது கனசதுர வடிவப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது; மற்ருெரு வடிவில், அறுகோண வடிவில், செலென் பெலேடியம் அல்லது அல்லோ பெலேடியம் (Selen-Palladium or allopalladium) என்ற பெயரில் கிடைக்கிறது. பெலேடியத்தின் கனிமங்களாவன:

(1) பிராகைட், Braggite...... (Pt, Pd, Ni) S...20%Pd.

(2) பொட்டரைட், (Potarite)... Pd Hg...5—10%Pd.

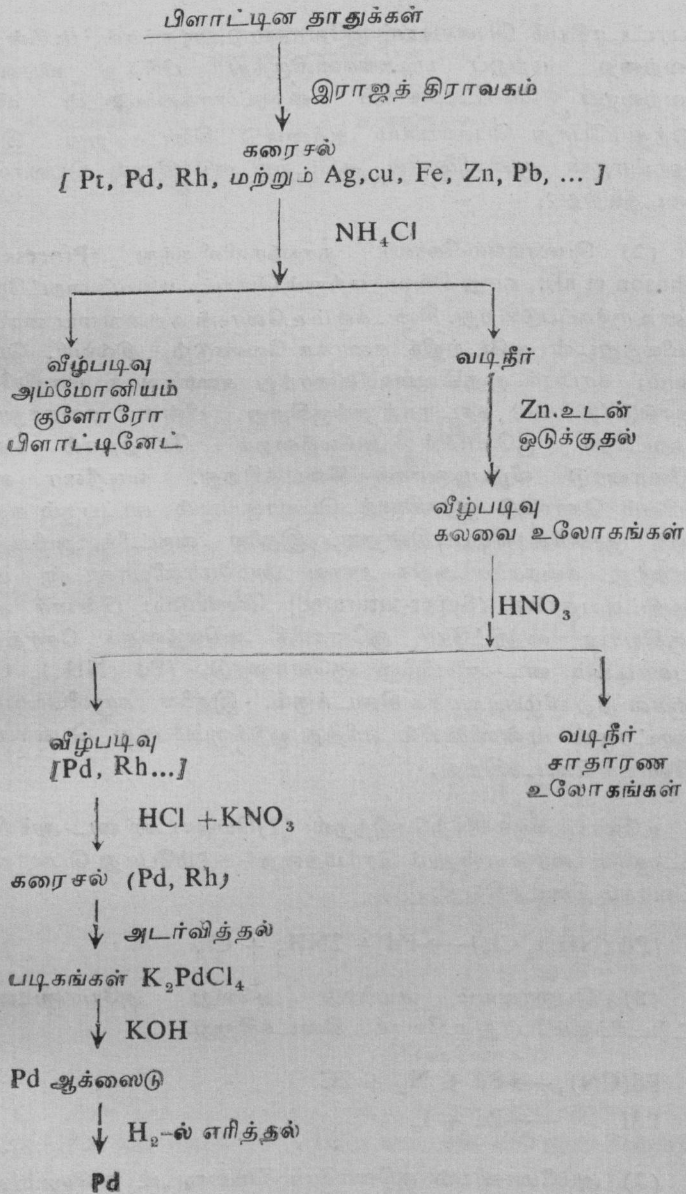
(3) ஸ்டிபியோ பலேடினைட், (Stibio palladinite). ...Pd_3 Sb...5—10% Pd.

(4) பலேடியம் கோல்டு (அ) பொர்பெஸைட், (Palladium gold or porpezite) .... 6—7%Pd; 80% Au.

பல்வேறு பிளாட்டினத் தாதுக்களில் 2% வரையிலும் இவ்வுலோகம் கலந்துள்ளது; இது பூமியின் மேலோட்டில் 8.5×10^{-13} % என்ற அளவில் கலந்துள்ளது. பிளாட்டின உலோகங்களில் பிளாட்டித்திற்கு அடுத்தபடியாக மிகுதியாகக் கிடைப்பது இவ்வுலோகமாகும்.

11-13. பிரித்தெடுத்தல்

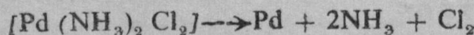
(1) பிளாட்டினத் தாதுக்களிலிருந்து (ஊல்லாஸ்டான் முறை' Wollaston's Process) பிளாட்டின உலோகங்களின் கரைசலிலிருந்து பெலாடியம் ஊல்லாஸ்டான் முறையினுல் பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது. முதலில் ராஜத் திராவகத்தில் கரைத்து பெறப்பட்ட கரைசலுடன் அம்மோனியம் குளோரைடைச் சேர்த்தால் பிளாட்டினம் அம்மோனியம் குளோரோ பிளாட்டினேட்டாக வீழ்படிவாகிறது. பின்னர் கரைசலுடன் ஸிங்க்கைச் சேர்த்து ஒடுக்கினுல் ஏனைய உலோகங்கள் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கின்றன. வீழ்படிவை நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தால் கழுவ வேண்டும்; பின்னர் இது ஹைட்ரோ-குளோரிக் அமிலம், பொட்டாசியம் நைட்ரேட் ஆகியவற்றுடன் சூடேற்றிக் கரைக்கப்படுகிறது. ரேடியமும், பெலாடியமும் உள்ள கரைசலை ஆவியாக்கினு உ


பிளாட்டின தாதுக்கள்
இராஜத் திராவகம்
கரைசல்
[Pt, Pd, Rh, மற்றும் Ag, cu, Fe, Zn, Pb, ...]
NH_4Cl
வீழ்படிவு
அம்மோனியம்
குளோரோ
பிளாட்டினேட்
வடிநீர்
Zn. உடன்
ஒடுக்குதல்
வீழ்படிவு
கலவை உலோகங்கள்
HNO_3
வீழ்படிவு
[Pd, Rh...]
வடிநீர்
சாதாரண
உலோகங்கள்
$HCl + KNO_3$
கரைசல் (Pd, Rh)
அடர்வித்தல்
படிகங்கள் K_2PdCl_4
KOH
Pd ஆக்ஸைடு
H_2-ல் எரித்தல்
Pd

பொட்டாசியம் பெலாடியம் குளோரைடு படிகங்கள் படிகின்றன. இவற்றை மற்றப் படிகங்களிலிருந்து பிரித்து விடலாம். இவற்றைப் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடுடன் வினைப் படுத்தும்போது பெலாடியம் ஆக்ஸைடு கிடைக்கிறது. இதனை ஹைட்ரஜன் முன்னிலையில் சூடேற்றி ஒடுக்கினால் பெலாடியம் கிடைக்கிறது.

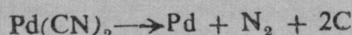
(2) பெலாடியம்-கோல்டு தாதுக்களிலிருந்து (Process of Johnson et al): தாது சில்வர் மற்றும் பொட்டாசியம் நைட்ரேட்டு டன் உருக்கப்படுகிறது. கிடைக்கும் உலோகக் கலவையை நைட்ரிக் அமிலத்துடன் சூடேற்றிக் கரைக்க வேண்டும். சில்வர், பெலா டியம், காப்பர் முதலியவை கரைந்து கரைசலாக மாறிவிடும்; கோல்டு (தங்கம்) கசடாகத் தங்குகிறது. பின்னர் கரைசலுடன் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் சில்வர் குளோரைடு வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. வடிநீரை ஸிங்க் அமிலம் கொண்டு ஒடுக்கினால் பெலாடியமும் காப்பரும் கறுப்பு நிறத் தூளாக வீழ்படிகின்றன. இதனை நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்து கரைசலை அதிக அளவு அம்மோனியாவுடன் மிகத் தெவிட்டியதாக்க (Super-saturated) வேண்டும்; பின்னர் சற்று மிகுதியான ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் பெலாடியம் டை-அம்மினோ குளோரைடு, $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$, மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாகக் கிடைக்கும். இதனை கழுவியெடுத்து, ஹைட்ரஜன் முன்னிலையில் எரித்து ஒடுக்கும்போது பெலாடியம் உலோகம் கிடைக்கிறது.

உலோகத்தைப் பிரித்தெடுத்தல்: (1) பெலாடஸ் டை-அம்மினோ டை-குளோரைடு என்னும் சேர்மத்தைச் சுடும்போது பெலாடியம் உலோகம் கிடைக்கிறது:

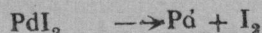


$$[Pd(NH_3)_2Cl_2] \longrightarrow Pd + 2NH_3 + Cl_2$$

(2) பெலாடியம் சயனைடு அல்லது அயோடைடைச் சுட்டெரிக்கும்போது உலோகம் கிடைக்கிறது.

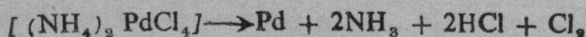


$$Pd(CN)_2 \longrightarrow Pd + N_2 + 2C$$

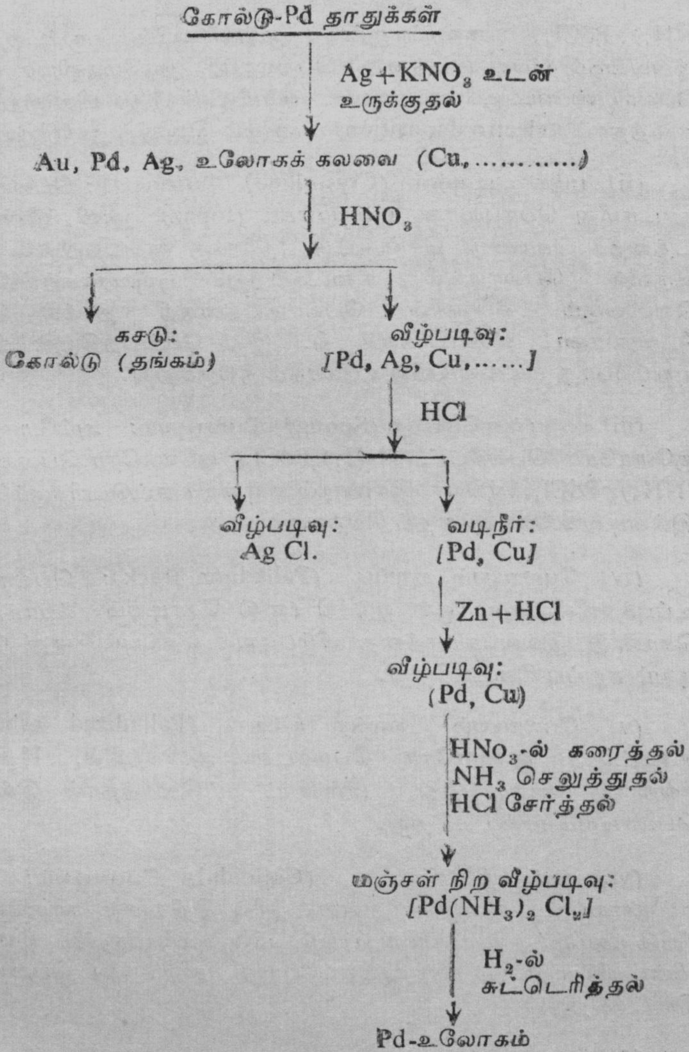


$$PdI_2 \longrightarrow Pd + I_2$$

(3) அம்மோனியம் குளோரோ பெலடைட் என்னும் சேர் மத்தைச் சூடேற்றி ஹைட்ரஜனைச் செலுத்தும்போது பெலா டியம் கிடைக்கிறது:



$$[(NH_4)_2PdCl_4] \longrightarrow Pd + 2NH_3 + 2HCl + Cl_2$$



(4) மின் பகுப்பு முறை: பெலாடஸ் டை-குளோரோ-டை-அம்மீன் அம்மோனியா கலந்த கரைசலை மின்னாற் பகுக்கும் போது பெலாடியம் படிவாகக் கிடைக்கிறது.

பெலாடியத்தின் வடிவங்கள்: (i) உலோக நிலை (Metallic) பெலாடியம்: பெலாடஸ்-டை-குளோரோ-டை-அம்மீன், $[Pd(NH_3)_2 Cl_2]$, அல்லது அம்மோனியம் குளோரோ பெலாடைட் டை,

$NH_4)_2PdCl_4$, ஹைட்ரஜன் முன்னிலையில் சூடேற்றினல் இவ்வகைப் பெலாடியத்தைப் பெறலாம். அம்மோனியா கலந்த பெலாடஸ் டை-குளோரோ-டை-அம்மீனிலிருந்து மின்னுற் படிய வைத்தால் (electro deposition) மூலமும் இதனைத் தயாரிக்கலாம்.

(ii) படிக வடிவுள்ள (Crystalline) பெலாடியம்: பெலாடியம் நாடாமீது பொடியான புஷ்பராகம் (topaz) தூவி, மின்னோட்டத்தைக் கொண்டு செஞ்சூட்டு நிலைக்கு சூடேற்றினல் படிக உருவில் பெலாடியம் கிடைக்கிறது. புஷ்பராகத்திலிருந்து வெளிவரும் ஃபுளூரின் பெலாடியத்தைத் தாக்கி அதன் ஃபுளூரைடை உண்டாக்குகிறது. இது வெப்பத்தினல் பிரிகையுறும்போது படிக வடிவில் உலோகம் தங்குகிறது.

(iii) கடற்பஞ்சு போன்ற (Spongy) பெலாடியம்: அம்மோனியம் குளோரோ பெலடேட், $(NH_4)_2PdCl_6$, குளோரோ பெலடைட் $(NH_4)_2PdCl_4$, ஆகிய இரண்டில் ஒன்றைச் சுட்டெரிக்கும்போது இவ்வடிவ உலோகத்தைப் பெறலாம்.

(iv) பெலாடியம் கறுப்பு (Palladium black): பெலாடியம் உப்புக்களிலிருந்து ஓர் ஒடுக்கி (எ-டு சோடியம் ஃபார்மேட்) கொண்டு இவ்வுலோகத்தை வீழ்படியச் செய்யும்போது பெலாடியம் கறுப்பு கிடைக்கிறது.

(v) பெலாடியம் கலந்த கல்நார் (Palladized asbestos): ஹைட்ரோ குளோரோ பெலாடஸ் அமிலத்தில், H_2PdCl_4, கல்நாரை ஊறவைத்து, பின்னர் சுட்டெரித்தால் இவ்வகை பெலாடியம் உண்டாகிறது.

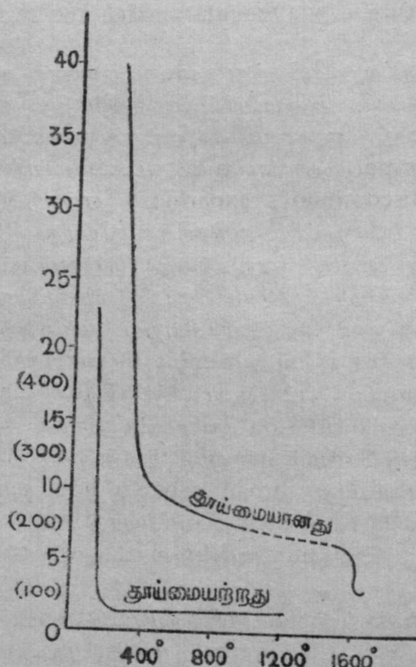
(vi) கூழ் நிலையிலுள்ள (Colloidal) பெலாடியம்: பனிக்கட்டியைப் போல் குளிர்ந்துள்ள நீரில் சிறிதளவு காரங்கலந்து நீரில் அமிழ்ந்துள்ள பெலாடியம் மின் முனைகளுக்கு இடையே மின் பொறியைச் செலுத்தும்போது கூழ் நிலை பெலாடியம் கிடைக்கிறது.

11-14. பண்புகள்

இது வெள்ளி போன்ற வெண்ணிறமுடைய பளபளப்பான உலோகமாகும். தோற்றப் பொலிவில் இவ்வுலோகம் வெள்ளிக்கும் பிளாட்டினத்திற்கும் இடைப்பட்டது எனலாம். இதன் எண்முக படிகங்கள் கனசதுர வகையைச் சேர்ந்தவை; முகப்பு மைய கனசதுர (f.c.c) கூட்டமைப்பு உடையவை. இதன் அடர்த்தி 12.03. பிளாட்டின உலோகங்களில் இது எளிதில் உருகியிளகுந் தன்மையுள்ளது. (உ.நி. 1552°) இது

உருகுவதற்கு முன்பே மென்மையடைவதால் இதனை உருக்கிப் பிணைத்தல் போன்ற வேலைகளில் பயன்படுத்தலாம். இது பிளாட்டினத்தை விட கெட்டியானது, கட்டுவிடாதது, (touch), ஆனால் குறைந்த மீள்தன்மை உடையது. இதனை மெல்லிய தகடுகளாக அடிக்கவும் கம்பிகளாக நீட்டவும் முடியும்.

பெலாடியம் சில வாயுக்களை, குறிப்பாக ஹைட்ரஜனை உட்கவரும் (Occlude) பண்புடையது. ஹைட்ரஜனுக்கான உயர்ந்த உட்புகு திறனை (Permeability) கொண்டு விளங்குகிறது. இது ஹீலியத்தை உறிஞ்சுவதில்லை; ஆனால் கிளர்வு பெற்ற (activated) பெலாடியம் தன்னைப் போல 319 கன அளவுள்ள ஆர்கானையும், 446 கனஅளவுள்ள நியானையும், உறிஞ்சும் திறனுடையது. எந்த வடிவிலிருந்தாலும் பெலாடியம் ஹைட்ரஜனை உட்கவரும் ஆற்றலைக் கொண்டுள்ளது. பெலாடியத்தை ஹைட்ரஜனில் சூடேற்றி, பின்னர் அவ்வாயுவில் குளிரவிட்டால் தனது பருமனைப் போல 935 மடங்குவரை ஹைட்ரஜனை உறிஞ்சுகிறது. வெவ்வேறு வெப்பநிலைகளில் பெலாடியம் உறிஞ்சும் ஹைட்ரஜனின் சார் (ஒப்பு) அளவுகளை (relative amounts) வரை படத்திலிருந்து அறியலாம் (படம் 59).



படம் 59. பெலாடியம் ஹைட்ரஜனை உட்கவர்தல்

ஹைட்ரஜனை உறிஞ்சும் பெலாடியம் குறிப்பிடத்தக்க அளவு பெருக்கமடைகிறது; நொறுங்கும் தன்மையையும் அடைகிறது. இதனை வெற்றிடத்தில் இலேசாகச் சூடேற்றினால் ஹைட்ரஜன் மீண்டும் வெளியிடப் படுகிறது. இவ்வுலோகத்தில் லஹைட்ரஜன் அணுநிலையில் கரைந்துள்ளது; ஆகவே பெலாடியத்தினால் ஹைட்ரஜன் நன்கு கிளர்வுற்றதாகிறது.

ஹைட்ரஜனை உறிஞ்சுவதைத் தொடர்ந்து பெலாடியத்தின் மின்கடத்துதிறன் குறைகிறது. ஹைட்ரஜனைச் சுமக்கும் ஒரு பெலாடியக் கம்பி வழியே மின்னோட்டத்தைச் செலுத்தும்போது ஓரளவு ஹைட்ரஜன் இடம்விட்டு இடங்கொண்டு செல்லப் படுகிறது; எனவே பெலாடியத்திலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் புரோட்டான்களாகவும் எலெக்ட்ரான்களாவும் பிரிகையுறுகின்றன எனத் தெரிகிறது (coehn).

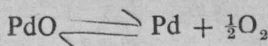
கறுப்பு பெலாடியத்தின் மீது செலுத்தப்பட்ட அல்லது பெலாடியம் வழியே ஊடுருவி வந்த ஹைட்ரஜன் சாதாரண வெப்பநிலையில் சல்ஃபரை ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடாக ஒடுக்கும் எனக் கண்டறியப்பட்டது (Venkataramaiah and swamy).

X–கதிர் ஆய்வுகளிலிருந்து ஹைட்ரஜனை உறிஞ்சுவதால் பெலாடியத்தின் படிக அமைப்பில் மாற்றமேதும் ஏற்படுவதில்லை எனப் புலனாகிறது. எனினும் ஹைட்ரஜனுடைய அளவு ஒரு குறிப்பிட்ட அளவைத் தாண்டினால் கூட்டமைப்பில் தொடர்ச்சியற்ற விரிவு (discontinuous expansion) ஏற்படுகிறது; ஹைட்ரஜன் அளவு மேலும் அதிகரிக்கும்போது மேற்கொண்டு தொடர்ச்சியான விரிவு ஏற்படுவது காணப்பட்டது. படிகக் கூட்டமைப்பில் தொடர்ச்சியாயிராத விரிவு ஏற்படும்போது ஏனைய பண்புகளிலும் தொடர்ச்சியற்ற மாற்றத்திற்கு ஆளாகின்றன. இவ்வாறாக விரிவு அடையும் பெலாடியம் ஹைட்ரஜன் அமைப்பு முறையை கூட்டமைப்பில் விரிவடையாத திண்மக் கரைசலிலிருந்து(solid solution)வேறுபட்டதாகக் கருதவேண்டும். அதாவது இது ஒரு சேர்மம் எனவும், இதன் ஓரினத்தன்மை சற்று அகன்ற எல்லையுடையது (broad range of homegeneity) எனவும் கருதப்படுகிறது. இச்சேர்மத்தின் வாய்பாடு Pd_2H ஆகும்; இதனை ஏறத்தாழ $PdH_{0.6}$ எனவும் கொள்ளலாம்.

பெலாடியம் காற்றினால் பாதிக்கப்பட்டு நிறம் மங்குவதில்லை. பெலாடியத்துடன் சேர்ந்துள்ள ஹைட்ரஜன் இருட்டிலும் சாதாரண வெப்பநிலையிலும் குளோரின், புரோமின், அயோடின் மற்றும் ஆக்ஸிஜனுடன் வினைபுரிகிறது. ஹைட்ரஜனை ஏற்றுள்ள

கடற்பஞ்சு போன்ற பெலாடியம் காற்றில் தீப்பற்றி எரியும். உட்கவரப்பட்ட ஹைட்ரஜன் $HgCl_2$-ஐ Hg_2Cl_2 ஆகவும், $FeCl_3$-ஐ $FeCl_2$ ஆகவும், $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ஐ $[Fe(CN)_6]^{4-}$ஆகவும் ஒடுக்குகிறது. ஹைட்ரஜனைச் சுமந்து நிற்கும் பெலாடியம் ஆக்ஸிஜனுடனும் நீருடனும் வியத்தகு ஆக்ஸிஜனேற்ற வினைகளை உண்டாக்குகிறது. அது சாதாரண வெப்பநிலையிலேயே கார்பன் மோனுக்ஸைடை கார்பன் டையாக்ஸைடாகவும், நைட்ரஜனை அம்மோனியம் நைட்ரேட்டாகவும், பென்ஸீனை ஃபினுலாகவும் மாற்றுகிறது.

பெலாடியம் செஞ்சூட்டு வெப்ப நிலையில் ஆக்ஸிஜனுடன் சேரும்போது பெலாடியம் மோனுக்ஸைடு, PdO, உண்டாகிறது; இந்த ஆக்ஸைடு உயர்வெப்ப நிலைகளில் சிதைவுறுகிறது.



$$PdO \rightleftharpoons Pd + \tfrac{1}{2}O_2$$

இதே போன்று ஃபுளூரினுடன் டை-ஃபுளூரைடும், PdF_2, குளோரினுடன் டை குளோரைடும், $PdCl_2$, உண்டாகின்றன. பெலாடியம் சல்ஃபருடன் சூடேற்றப்படும்போது மிகுதியான வெப்பத்தை வெளியிட்டு சேர்க்கை நிகழ்கிறது. உருக்கப்பட்ட பெலாடியத்தில் கார்பன் கரைகிறது; ஆனுல் திண்மமாகும்போது கிராப்பைட்டாக மீண்டும் படிகிறது. பெலாடியம் பெரும்பாலான உலோகங்களுடன் சேர்ந்து உலோகக் கலவைகளைத் தருகிறது; இது கோபால்ட், நிக்கல், காப்பர், சில்வர், கோல்டு ஆகியவற்றுடன் உலோகப் படிகங்களைத் தருகிறது.

பெலாடியம் நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்துடன் மெதுவாக வினை புரிகிறது; அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தில் விரைவாகக் கரையும். இராஜத் திராவகம் இதனைக் கரைக்க உதவும் சிறந்த கரைப்பானுகும். கொதிக்கும் அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் வினை புரிந்து பெலாடஸ் சல்ஃபேட்டையும், $PdSO_4$, சல்ஃபர்டை-யாக்ஸைடையும் தருகிறது. உருக்கிய பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டில் கரைந்து பெலாடியம் சல்ஃபேட்டைக் கொடுக்கிறது.

11-15. பயன்கள்

(1) பெலாடியம் பிளாட்டினத்தைப் போன்ற சிறந்த வினை வேக மாற்றியாகப் பயன்படுகிறது. நைட்ரோ தொகுதிகள், ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள் மற்றும் பல கரிமச் சேர்மங்களின் ஹைட்ரஜனேற்றத்தில் இது பயனுகிறது. (2) பெலாடியம்-கோல்டு உலோகக் கலவை நகைகள் (அணிமணிகள்) செய்வதில் பயன்படுகிறது. இது வானுராய்ச்சி (astronomical) கருவிகளில்

பிளாட்டினத்திற்கு பதிலாகப் பயனுகிறது. சில்வர், (வெள்ளி) சேர்ந்த உலோகக் கலவை பல் மருத்துவத்தில் (dentistry) பயன் பட்டது. (3) பெலாடியச் சேர்மங்கள் நிழற்படத் தொழிலில் பயன்படுகின்றன.

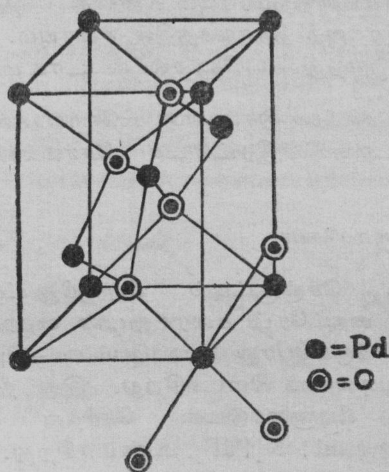
11-16. பெலாடியத்தின் சேர்மங்கள்

பெலாடியம் பிளாட்டினத்தைப்போல II, IV ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில் பெலாடியம் சேர்மங்கள் பிளாட்டினச் சேர்மங்களை ஒத்துள்ளன; சில சேர்மங்கள் நிக்கல் (II) சேர்மங்களையும் ஒத்துள்ளன. எ-டு: $[M(CN)_4]^{2-}$ அயனியைக் கொண்டுள்ளவை ஒத்த வடிவுடைய உப்புக்களாகும். [M=Ni, Pd, Pt]

IV-ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையே பெலாடியத்திற்கு (பிளாட்டினத்தைப்போல) எளிதில் அமைவதாகும்; இவ்வகைச் சேர்மங்கள் பல உள்ளன. இந்நிலைத் தனிமங்களில் பெலாடியமும் பிளாட்டினமும் கார்பனுடன் பிணைப்புகளை உண்டாக்கும் போக்கைக் கொண்டுள்ளன. Pd^{II} எளிதில் அலைலிக் வகைகளையும் (Allylic species) Pt^{II} பெரிதும் ஒலிஃபின் அணைவுச் சேர்மங்களையும் தருகின்றன. அணைவுச்சேர்மங்களில் Pt^{IV}, Pt^{II} ஆகியவையும், குறைந்த அளவில் Pd^{II}-ம் கார்பனுக்கு நிலையான 6- பிணைப்பைக் கொடுக்கின்றன.

11-17. ஆக்ஸைடுகள்

(i) பெலாடியம் மோனாக்ஸைடு, PdO: பெலாடியத் தூளை ஆக்ஸிஜனில் சூடேற்றினால் அமிலங்களில் கரையாத கறுப்புநிறத் தூளாக பெலாடியம் மோனாக்ஸைடைப் பெறலாம். இச் சேர்மம் உயர்வெப்ப நிலைகளில் தனிமங்களாகச் சிதைவுறுகிறது. கடற் பஞ்சு போன்ற பெலாடியத்தினைக் காற்றில் சூடேற்றும்போது 875°-ல், $Pd + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons PdO$ என்ற சமநிலை எய்தப்படுகிறது. பெலாடியம் நைட்ரேட்டை நீராற் சிதைத்தல் போன்ற வீழ்படிவாக்குதல் முறைகளைக் கொண்டு நீரேறிய, அமிலத்தில் கரையும் மோனாக்ஸைடு தயாரிக்கப்படுகிறது. இது காற்றில் உலர்த்தப் பட்ட நிலையில் பழுப்பாகவும் நீர்த் தொட்டி மீது உலர்த்தும் போது கறுப்பாகவும் உள்ளது. இதிலுள்ள நீரின் அளவு மாறுபடும்; நீரின் அளவு குறைந்தால் அதன் கரைதிறனும் குறைகிறது. நீரற்ற, நீரேறிய இருவகை ஆக்ஸைடுகளும் ஹைட்ரஜனுடன் சாதாரண வெப்பநிலையில் வெண்சுடர் வீசி எரிந்து உலோகமாக ஒடுக்கமடைகின்றன.



படம் 60. PdO-ன் உள்ளமைப்பு

(ii) பெலாடியம் டை-யாக்ஸைடு, PdO_2: குளோரோ பெலாடேட், M^I_2 $[PdCl_6]$, கரைசலுடன் கார உலோக ஹைட்ராக்ஸைடைச் சேர்க்கும்போது இது கறுஞ்சிவப்புநிற வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இதனை உலர்த்திஞல் கறுப்பு நிறமாக மாறிவிடும். நீரேறிய உப்பான இந்த ஆக்ஸைடின் கரைதிறன் அதிலுள்ள நீரின் அளவை பொருத்து குறைகிறது.

11-18. சல்ஃபைடுகள்

(i) பெலாடியம் மோஞசல்ஃபைடு, PdS: பெலாடியம் (II) சேர்மங்களின் கரைசல்களின் வழியே ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைச் செலுத்தி வீழ்படியச் செய்தால் இச்சேர்மம் கறும்பழுப்பு வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இது நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரையாது. டை-சல்ஃபைடின் வெப்பச் சிதைவிஞல் தயாரித்தல் போன்ற உலர் முறைகளின் மூலம் கிடைக்கும் மோஞே-சல்ஃபைடு கெட்டியான பளபளப்பான படிகங்களாக இருக்கும். இது நைட்ரிக் அமிலம், இராஜத் திராவகம் ஆகியவற்றில் கரையாது.

(ii) பெலாடியம் டை-சல்ஃபைடு, PdS_2: பெலாடியம் டை-குளோரைடை, $PdCl_2$, சல்ஃபருடன் சேர்த்து 450-500°-க்குச் சூடேற்றிப் பெலாடியம் டை-சல்ஃபைடைத் தயாரிக்கலாம். இச்சேர்மம் நன்கு பொடியான நிலையில் கறும்பழுப்பாகவும், படிக

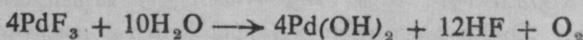
நிலையில் கறுஞ்சாம்பல் நிறமாகவும் உள்ளது. இது அமிலங்களில் கரைவதில்லை; இராஜத் திராவகத்தில் கரையும். இது 600°-க்கு மேல் சல்ஃபரை இழந்து மோனோ சல்ஃபைடாக மாறுகிறது.

பெலாடியம் சல்ஃபைடுகள் கார உலோக சல்ஃபைடுகளுடன் சேர்ந்து உண்டாகும் இரட்டைச் சேர்மங்கள் தயாரிக்கப் பட்டுள்ளன.

11-19. புஃளூரைடுகள்

பெலாடியம் செஞ்சூட்டில் ஃபுளூரினுடன் கூடுகிறது. (i) பெலாடஸ் நைட்ரேட் கரைசலுடன் ஹைட்ரோ-ஃபுளூரிக் அமிலத்தைச் சேர்க்கும்போது பெலாடியம் டை-ஃபுளூரைடு, PdF_2, பழுப்புநிற வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இது நீரில் கரையாது; பொட்டாசியம் ஃபுளூரைடுடன் சேர்ந்து பொட்டாசியம் ஃபுளூவோ பெலேடியம், K_2PdF_4, உண்டாகிறது.

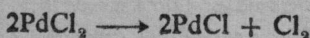
(ii) பெலாடியம் டிரை-ஃபுளூரைடு, PdF_3, என்னும் சேர்மத்தை பெலாடஸ் குளோரைடுடன் 200–250°-ல் ஃபுளூரின் வினைபுரியச் செய்வதன் மூலம் தயாரிக்கலாம். இது கறுப்புநிறத்தூளாகும்; நீர் உறிஞ்சும் தன்மையுள்ளது. இது நீருடன் வினைபுரிந்து ஆக்ஸிஜனை வெளியிடுகிறது:



$$4PdF_3 + 10H_2O \longrightarrow 4Pd(OH)_2 + 12HF + O_2$$

11-20. குளோரைடுகள்

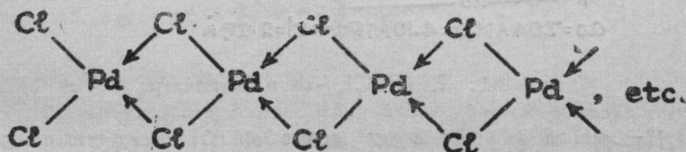
(i) பெலாடியம் டை-குளோரைடு (பெலாடஸ் குளோரைடு) $PdCl_2$: கடற்பஞ்சு போன்ற பெலாடியத்தைக் குளோரினில் செஞ்சூட்டு நிலைக்குச் சூடேற்றினால் $PdCl_2$ உண்டாகிறது. பெலாடியத்தை இராஜத் திராவகத்தில் கரைத்து கிடைக்கும் கரைசலை உலரும் வரை காய்ச்சி பின்னர் கசடை இலேசாக சூடேற்றி நீரகற்றம் செய்தாலும் இச்சேர்மம் கிடைக்கிறது. இது கறுஞ்சிவப்பு நிற முடையது. செம்பழுப்பு நிறமுடைய $PdCl_2 \cdot 2H_2O$-ஐ நீரகற்றிக் கிடைக்கும் குளோரைடு கறும்பழுப்பு நிறமுடையது. இதன் கரைசல் மஞ்சள் நிறமானது. மிகுதியான ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் செம்பழுப்பு நிறமுடைய கரைசல், H_2PdCl_4, (ஹைட்ரோ குளோரோ பெலாடஸ் அமிலம்) உண்டாகிறது. நீரகற்றப்பட்ட பெலாடஸ் குளோரைடைச் செஞ்சூட்டு நிலைக்கு உருக்கும்போது பெலாடியம் மோனோ–குளோரைடு, PdCl, உண்டாகிறது.



$$2PdCl_2 \longrightarrow 2PdCl + Cl_2$$

இது செம்பழுப்பு நிறப் படிகப் பொருளாகும்.

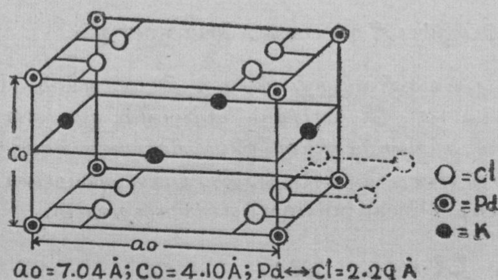
X-கதிர் ஆய்வுகளிலிருந்து நீரற்ற பெலாடியம் (II) குளோரைடில் ஒவ்வொரு பெலாடியம் அணுவும் ஒரு தளத்தில் (Co-planar) சதுரமாக அமைந்துள்ள குளோரின் அணுக்களுக்கு நடுவில் அமைந்துள்ளது எனத் தெரிகிறது. இப் படிக அமைப்பை $PdCl_2$-ன் நேரான பலபடி (linear polymer) எனக் கருதலாம்.



ஒரே தளத்தில் சதுர வடிவில் 4-ஈதல் எண்களையுடைய அமைப்பை (square planar, 4-Co-ordinated arrangement) ஈரிணை திறனுடைய பெலாடியச் சேர்மங்கள் கொண்டுள்ளன. குளோரோ பெலடைட்டுகள், டெட்ரா குளோரோ பெலாடேட் (II) உப்புக்கள் ஆகியவை படிக அமைப்பிலும், கரைசலிலுள்ள அணைவு அயனிகளிலும் இவ்வமைப்பைப் பெற்றுள்ளன. $PdCl_2.2H_2O$, $PdSO_4 \cdot 2H_2O$ முதலிய எளிய உப்புக்களைக் கூட ஈதல் சேர்மங்களாக கருதுவதில் தவறில்லை. இவை திண்ம நிலையில் $[Pd\times_2(H_2O)_2]$ என்றும், கரைசல்களில் $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ என்ற அயனியாகவும் இருக்கக் கூடும்.

நீரற்ற பெலாடியம் டை-குளோரைடைச் சூடேற்றி மீத்தைல் ஆல்கஹால் ஆவிகலந்த கார்பன் மோனாக்ஸைடைச் செலுத்தும் போது அவை சேர்ந்து $PdCl_2(CO)$ என்னும் சேர்மம் கிடைக்கிறது. இது உடனடியாக நீராற் சிதைவுற்று உலோகப் பெலாடியத்தை உண்டாக்குகிறது (Manchot-1926).

பெலாடியம் (II) குளோரைடு ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கரைசலில் $[PdCl_4]^{2-}$ என்ற அணைவு அயனியை உண்டாக்குகிறது. பெலாடியம் (II) குளோரைடு, கார உலோக குளோரைடு ஆகியவற்றின் கரைசல்களை ஆவியாக்கும்போது டெட்ரா-குளோரோ பெலடேட்டு (II) உப்புக்கள் (குளோரோ பெலடைட்டுகள்) படிகங்களாகக் கிடைக்கின்றன, $M^I_2(PdCl_4)$. எ-டு: பொட்டாசியம் குளோரோ பெலாடைட், $K_2[PdCl_4]$; இது செம்பழுப்பு நிற பட்டகங்களாக (prisms) உள்ளது; இது பொட்டாசியம் குளோரோ-பிளாட்டினேட்டுடன் ஒத்த வடிவமைப்புடையது (படம் 61)



படம் 61. $K_2[PdCl_4]$-ன் உள்ளமைப்பு

$PdCl_4]^{2-}$ அயனி ஒருதள சதுர அமைப்பைப் பெற்றுள்ளதென X-கதிர் ஆய்வுகளிலிருந்து புலனாகிறது (Dickinson).

11-21. புரோமைடுகள்

பெலாடிய உலோகத்துடன் ஹைட்ரோ-புரோமிக், நைட்ரிக் அமிலங்களின் கலவை வினைபுரியும்போது பெலாடியம் (II) (அ) பெலாடஸ் புரோமைடு, Pd Br_2, உண்டாகிறது. இது பழுப்பு நிறமுடைய படிக உருவமற்ற சேர்மமாகும்; நீரில் கரையாது, ஹைட்ரோ புரோமிக் அமிலத்தில் கரையும்.

11-22. அயோடைடுகள்

பெலாடஸ் உப்புக் (எ-டு $PdCl_2$) கரைசலுடன் பொட்டாசியம் அயோடைடைச் சேர்த்து கிடைக்கும் வீழ்படிவை வெற்றிடத்தில் உலர்த்தினால் பெலாடஸ் அயோடைடு, PdI_2, உண்டாகிறது. காற்றில் உலர்த்தினால் $PdI_2.H_2O$ கிடைக்கிறது. இது நீர், ஆல்கஹால், ஈதர் ஆகியவற்றில் கரைவதில்லை; ஆனால் பொட்டாசியம் அயோடைடு கரைசலில் கரைந்து பொட்டாசியம் அயோடோ பெலடைட்டை, K_2PdI_4 த் தருகிறது. அயோடைடு அம்மோனியாவுடன் சேர்ந்து பெலாடஸ் டை-அம்மினோ-டை-அயோடைடு, $[Pd(NH_3)_2I_2]^0$ உண்டாகிறது. இது ஆரஞ்சு மஞ்சள் நிறப்படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது; அசெட்டோனில் படிகங்களின் நிறம் சிவப்பு கலந்த நீலமாக மாறுகிறது.

11-23. சல்ஃபேட், $PdSO_4$

பெலாடஸ் நைட்ரேட் கரைசலுடன் சல்ஃபியூரிக் அமிலம் சேர்த்து கொதிக்க வைத்தால் பெலாடஸ் சல்ஃபேட் உண்டாகிறது. இது செம்பழுப்பு நிற படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இது நீர் உறிஞ்சும் இயல்புடையது; நீரில் கரையும். நைட்ரிக் அமிலத்

துடன் டை-நைட்ரோசைல் சல்ஃபேட் $PdSO_4.2NO$ உண்டாகிறது.

பெலாடஸ் டை-ஹைட்ராக்ஸி டை-அம்மீனை சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தி அல்லது டை-குளோரோ டை-அம்மீன் சில்வர் சல்ஃபேட்டுடன் வினைப்படுத்தி பெலாடஸ் டை-சல்ஃபேட்டோ டை அம்மீன், $[Pd(NH_3)_2SO_4]^\circ$ பெறப்படுகிறது. இது ஆரஞ்சு மஞ்சள் நிறமுடைய எண்முகப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இது நீரில் கரையும்.

11-24. நைட்ரேட்

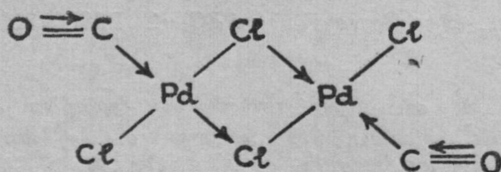
பெலாடியத்தை நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்து பெலாடஸ் நைட்ரேட் $Pd(NO_3)_2$, தயாரிக்கப்படுகிறது. இது பழுப்பு கலந்த மஞ்சள் நிறமுடைய சாய்சதுரப் பட்டகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இது மிக்க நீர் உறிஞ்சும் இயல்புடையது. பெலாடஸ் நைட்ரேட் கரைசலுடன் அம்மோனியாவைச் சேர்த்து, முதலில் உண்டாகும் வீழ்படிவு முழுவதும் கரையும்வரை மீண்டும் அம்மோனியா சேர்த்து கரைசலை அடர்வித்தால் பெலாடஸ் டெட்ரா-அம்மினோ நைட்ரேட், $[Pd(NH_3)_4(NO_3)_2]$, நிறமற்ற, ஒளி ஊடுருவும் (transparent) படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது.

11-25. கார்பனேட்

பெலாடியம் கார்பனேட் தனியே காணப் படுவதில்லை. ஆனால் டை-ஹைட்ராக்ஸி டை-அம்மீனுடன் கார்பன் டை-யாக்ஸைடு வினைபுரியும்போது பெலாடஸ் கார்பனேட்டோ டை-அம்மீன், $[Pd(NH_3)_2 CO_3]^\circ$ உண்டாகிறது. இது மஞ்சள் நிறமுடைய படிகங்களாகும். டெட்ரா-அம்மீனோ ஹைட்ராக்ஸைடுடன் கார்பன் டை-யாக்ஸைடு வினைபுரிந்து டெட்ரா-அம்மீனோ கார்பனேட், $[Pd(NH_3)_4]CO_3$, கிடைக்கிறது.

11-26. கார்பனைல், நைட்ரோஸில் சேர்மங்கள்

(i) தனி ஆல்கஹாலில் பெலாடஸ் குளோரைடின் தொங்கலின் (suspension) வழியே 0°C-ல் கார்பன் மோனாக்ஸைடைச் செலுத்தினால் பெலேடஸ் கார்பனைல் குளோரைடு, $Pd(CO)Cl_2$, கிடைக்கிறது. உலர்ந்த பெலேடஸ் குளோரைடு மீது மீத்தைல் ஆல்கஹால் ஆவி நிறைந்த கார்பன் மோனாக்ஸைடைச் செலுத்தியும் இச் சேர்மத்தைப் பெறலாம். இது மஞ்சள் நிறத் திண்மமாகும்; ஈரம் பட்டால் உடனடியாகச் சிதைவடைகிறது. (Manchot and Koing. 1926). இந்த கார்பனைல் இருபடி மூலக்கூறு எனக் கொண்டால் அதன் அமைப்பாவது.



(ii) மீத்தைல் ஆல்கஹால் ஆவி குறைந்த நைட்ரிக் ஆக்ஸைடை பெலேடஸ் குளோரைடின் மீது செலுத்திஞல் பெலேடஸ் நைட்ரோஸில் குளோரைடு, Pd $(NO)_2Cl_2$, உண் டாகிறது. இது கறும் பழுப்பு நிறமானது; நீரிஞல் எளிதில் சிதைவுறும் இதே போல நைட்ரோஸில் சல்ஃபேட், Pd $(NO)_2SO_4$ தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது.

சிட் விக் (Sidgwick) கருத்துப்படி இச் சேர்மங்கள் சகபிணைப் புடையவையாஞல் பெலாடியத்தின் பயனுடைய அணு எண் (E.A.N) $= 46 + 2 + 6 = 54$ ஆகும். எனவே சேர்மங்கள் ஒரு படி மூலக்கூறு கொண்டவைகளாகவும், எளிதில் ஆவியாகும் தன்மையுடையவைகளாகவும் இருத்தல் வேண்டும். பெலாடி யத்தின் இணைதிறனும் பூஜ்யமாகும்.

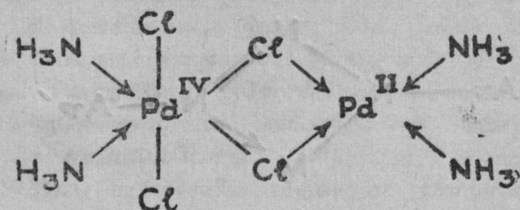
11-27. அணைவுச் சேர்மங்கள்

ஈரிணை திறனுடைய பெலாடியத்திலிருந்து பெறப்படும் அணைவுச் சேர்மங்களின் ஈதல் எண் (Co-ordination number) 4 ஆகும். ஒருசிலவற்றில் ஈதல் எண் 3 அல்லது 6 ஆக இருப்பதுண்டு. பெலாடியம் அணைவுச் சேர்மங்கள் நிக்கலுடைய சேர்மங்களைவிட நிலையானவை. ஆஞல் பிளாட்டினச் சேர் மங்களைவிடக் குறைந்த நிலைத் தன்மை உடையவை.

ஈரிணை திறனுடைய பெலாடியத்தின் சகபிணைப்பு மூன்று கொண்ட (Tricovalent) அணைவு குளோரைடுகளும் புரோமைடு களும் தயாரிக்கப்பட்டன (Gutbier & Fellner, 1916). அவை கரிம உப்பு மூலங்களிலிருந்து (B) பெறப்பட்டவையாகும். (B H) $[Pd\,X_3]$. அடர்வுமிக்க கரைசல்களில் அவை டெட்ரா-ஹாலை டுகளை $(BH)_2[Pd\,X_4]$ ஒத்தவை; ஆஞல் நீர்த்த கரைசல்களிலிருந்து கறுப்பு நிற டிரை-குளோரைடுகள் படிகங்களாக வெளி வரு கின்றன. டிரை-புரோப்பைலமின் மற்றும் டை-பியூட்டைலமின் களிலிருந்து கிடைக்கும் உப்புக்கள் கறும் பழுப்பாகவும், பென்ஸைல் ஈத்தைலமினிலிருந்து கிடைப்பவை சிவப்பாகவும் உள்ளன.

அறு சகபிணைப்புடைய (Hexa coralent) அணைவுச் சேர்மங்கள் மிகச் சிலவேயாகும். மான் (Mann) என்பவர் 1,2,3–டிடை–அமினோ புரோப்பேனிலிருந்து (trp) அறு சகபிணைப்புடைய சேர்மம் ஒன்றை $[Pd(trp)_2]I_2$, த் தயாரித்தார். இம் மூலக்கூறில் 3 நைட்ரஜன் அணுக்களில் 2 மட்டுமே வழங்கிகளாகச் செயல்படுகின்றன; எனவே இதனை நான்கு சகபிணைப்புடைய அணைவுச் சேர்மமாக கருதலாம்.

அம்மோனியம் குளோரோ பெலாடைட்டுடன் $(NH_4)_2PdCl_4$ ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலமும் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடும் வினைபுரியும்போது கறுப்பு நிறச்சேர்மம் $(NH_3)_2PdCl_3$, கிடைக்கிறது. Pd^{II},–Pd^{IV} சேர்மமான இதன் உள்ளமைப்பாவது:



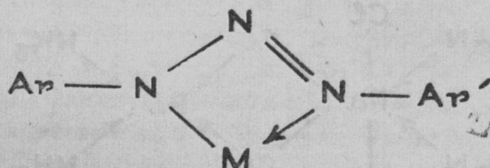
இச் சேர்மத்தின் கறுப்பு நிறத்திற்கு காரணம் உடன் இசையும் எலெக்ட்ரானிக் மின் சுமையில் ஏற்படும் நகர்வும் ஆகும், (Sidg wick). இதற்கு ஒத்திசைவான ஹைட்ராக்ஸைடு $(NH_3)_2PdCl_2OH$, கறு நிறப் பொருளாகும்.

நான்கு சகபிணைப்புடைய (Tetra covalent) பெலாடஸ் அணைவுச் சேர்மங்கள் பல உள்ளன: இவை நிலையானவை; ஈரிணை திறனுடைய பிளாட்டினத்திலிருந்து பெறப்பட்டவைகளுடன் ஒத்த வடிவுடைமை கொண்டுள்ளன. இச் சேர்மங்களில் நான்கு வகைகள் உள்ளன.

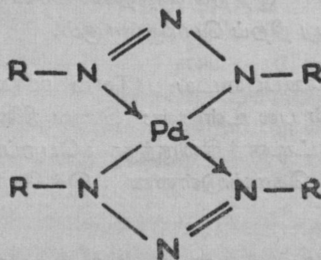
(i) டைட்ரா-அம்மீன்கள் (Tetraminines): பெலாடஸ் குளோரைடு கரைசலை அம்மோனியா கொண்டு தெவிட்டிய கரைசலாக்கி அடர்வித்தால் டெட்ரா—அம்மீன் $[Pd(NH_3)_4Cl_2]$, நிறமற்ற படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. மற்ற டெட்ரா அம்மீன்களை அவற்றிலுள்ள கூறுகளின் நேரடிச் சேர்க்கையால் தயாரிக்கலாம். டை-அயோடோ டை–அம்மீனை அல்லது அடர் அம்மோனியாவிலுள்ள பெலாடஸ் அயோடைடு கரைசலை அம்மோனியா சூழலில் ஆவியாக்கினால் பெலாடஸ் டெட்ரா-அம்மீனோ அயோடைடு, $[Pd(NH_3)_4]I_2$, உண்டாகிறது. இது நிறமற்ற படிகங்களாக உள்ளது.

பெலாடஸ் சல்ஃபேட்டும் அம்மோனியாவும் உண்டாக்கும் டெட்ரா-அம்மீனுடன் பேரியம் ஹைட்ராக்ஸைடு (பெரைட்டா) கரைசலைச் சேர்த்தால் டெட்ரா-அம்மீன் ஹைட்ராக்ஸைடு [Pd $(NH_3)_4$ $(OH)_2$ என்னும் காரம் கிடைக்கிறது. இதுவும் நிறமற்ற படிகங்களாக உள்ளது. இது வீரியம் மிக்க காரமாகும்; அயர்ன், காப்பர் ஆகியவற்றின் கரைசல்களிலிருந்து அவற்றின் ஹைட்ராக்ஸைடுகளை வீழ்படிவாக்குகிறது. பிரிடீன், எத்திலீன் டை-அம்மீன் போன்ற ஏனைய காரங்களும் டெட்ரா-அம்மீன் களைத் தருகின்றன.

டையசோ-அமினோ சேர்மங்களிலிருந்து, Ar-NH-N= N-Ar', கிடைக்கும். டெட்ரா-அம்மீன் சேர்மங்கள் கொடுக் கிணைப்பு சேர்மங்களாகும்.

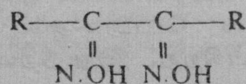


பெலர்டிய அணைவுச் சேர்மம், Pd (A·rN=N-N.Ar) கீழ்க்காணும் இரு வளையங்களுடைய உள்ளமைப்பு கொண்டது.



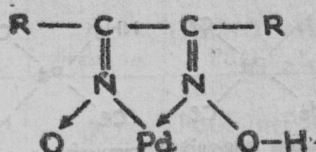
இதன் நிலைத் தன்மை இதில் நிகழும் உடன் இசைவைக் காட்டுகிறது.

டெட்ரா-அம்மீன் அல்லது N_4-அணைவுச் சேர்மங்களைக் கிளை யாக்ஸைம்களிலிருந்தும் பெறலாம்.



டை-அல்க்கைல் கிளையாக்ஸைம்

இது பெலாடியத்துடன் கொடுக்கிணைப்பு சேர்மங்களை உண்டாக்குகிறது:

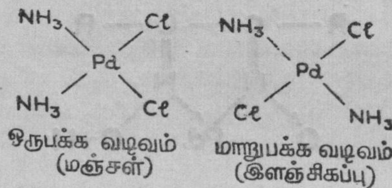


இவை Pd $(DH)_2$ என்ற வகையைச் சார்ந்த இரு கொடுக்கிணைப்புச் சேர்மமாகும். இவை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கரைசலிலுள்ள பெலாடஸ் குளோரைடுடன் ஆக்ஸைம் வினை புரிவதால் கிடைக்கின்றன. இவை நீரில் மிகச் சிறிதளவே கரைவதால் பெலாடியத்தை கண்டறியவும் மதிப்பிடவும் இவை உதவுகின்றன. ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கரைசலிலுள்ள பெலாடஸ் குளோரைடுடன் டை-மீத்தைல் க்ளையாக்ஸைம் (DMG) சேர்க்கப்படும்போது வீழ்படிவு உண்டாகிறது. (Holzer, 1933). பென்ஸாயில் மீத்தைல் க்ளையாக்ஸைடுடன் இரண்டு வகைப் பெறிதிகள் கிடைக்கின்றன; (அ) ஆல்ஃபா, வெளிர் மஞ்சள், உருகு நிலை 175.° (ஆ) பீட்டா; கறு மஞ்சள்; உருகு நிலை 207 °. இவை யிரண்டும் ஒரே கொடுக்கிணைப்பு சேர்மத்தின் ஒரு பக்க (cis), மறுபக்க (trans) மாற்று வடிவங்களாகும்.

(ii) டை-அம்மீன்கள் (Diammines): அயனிகளாகப் பிரியாத பல டை-அம்மீன்கள் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன. இவை குளோரோ பெலடைட்டுடன், M_2 Pd Cl_4, காரம் வினை புரிவதாலோ அல்லது டெட்ரா-அம்மீன்கள் மீது அமிலங்களை வினைபுரியச் செய்தோ தயாரிக்கப்படுகின்றன.

பெலாடஸ் டை-குளோரோ அம்மீன் $[Pd(NH_3)_2Cl_2]^\circ$ என்பதனை பெலாடஸ் குளோரைடு கரைசலை அம்மோனியாவுடன் மிகத் தெவிட்டியதாக்கி முதலில் உண்டான வீழ்படிவைக் கரைத்து, பின்னர் கரைசலை ஆவியாக்கினல் மஞ்சள் நிறப் படிகங்களாகப் பெறலாம். இது நீரில் கரையும். இக்கரைசலின் வழியே குளோரினைச் செலுத்தினல் மஞ்சள் நிற படிகங்களாகப் பெறலாம். இது நீரில் கரையும். இக் கரைசலின் வழியே குளோரினைச் செலுத்தினல் கரைசல் ஆழ்ந்த சிவப்பாக மாறுகிறது; இதனுடன் அம்மோனியாவைச் சேர்த்தால் டெட்ரா-அம்மினோ குளோரோ பல்லேடேட் $[Pd(NH_3)_4]Cl_4$, வீழ்படிவாகிறது.

இச்சேர்மங்கள் வடிவமாற்றியத்திற்கு எடுத்துக்காட்டுகளாக உள்ளன:



11-28. சேணிலே வேதியியல் (Stereo chemistry) பெலாடியம் (II) அணைவுச்சேர்மங்கள், d^8

Pd^{II} அணைவுச் சேர்மங்களுக்குரிய சிறப்பான வடிவம் சதுரம் ஆகும். (Pt^{II}-ஐப் போலவே எனினும் எண்முகியில் காலியாகவுள்ள குறியிடங்களில் (vacant sites) கூடுதலான, ஆனால் திறன் குறைந்த பிணைப்புகள் உண்டாவதற்கான அறிகுறிகள் தென்படுகின்றன. கரைசல்களில் அவ்விடங்களை கரைப்பான் மூலக்கூறுகள் நிரப்பக் கூடும் (Livingstone & whee whan, 1964).

கீழ்க்காணும் அட்டவணையில் சில பெலாடியச் சேர்மங்களின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள், வடிவியல் (geometry), ஈதல் எண் ஆகியவை தரப்பட்டுள்ளன. சில பிளாட்டின சேர்மங்களின் சேணிலே வேதியியலும் ஒப்பீடு செய்தலுக்காகத் தரப்பட்டுள்ளன:

சதுர வடிவமான அணைவுச் சேர்மங்களில் தளத்திற்கு மேலும் கீழும் திறன் குறைந்த இடையீடுகள் (interactions) நிகழ்கின்றன. டை-மீத்தைல் க்ளையாக்ஸைம் அணைவுச்சேர்மம் $Pd(DMGH)_2$. போன்ற படிகச் சேர்மங்களில் பிணைக்கப்பட்டுள்ள சதுர அலகுகளுக்கிடையே ஊடச்சியிலான இடையீடுகள் (axial interactions) இருப்பதற்கான சான்று உள்ளது. இதில் Ni^{II} சேர்மத்தைப் போல உலோக அணுக்கள் சற்று தூரத்தில் சங்கிலித் தொடர் போல் அமைந்திருப்பது தளத்திற்கு செங்குத்தாக பிணைப்பு இருப்பதைக் காட்டுகிறது. $Ni(DMGH)_2$ போலல்லாத பெலாடியம் அணைவுச் சேர்மம் காரங்களில் கரைவது கூடுதலான ஒருங்கிணைதலைச் சுட்டிக் காட்டுகிறது.



$$Pd(DMGH)_2 + OH^- \longrightarrow [Pd(DMGH)_2OH]^-$$

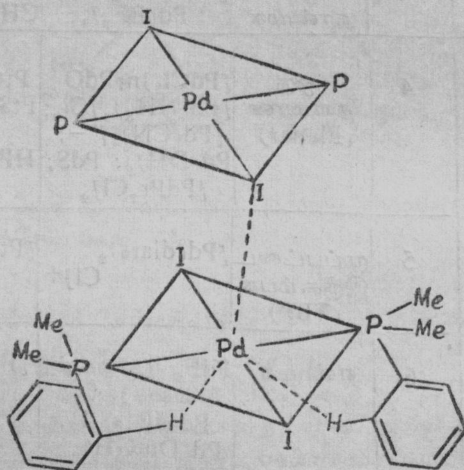
ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை	ஈதல் எண்	வடிவியல்	எடுத்துக் காட்டுக்கள் Pd	Pt
Pd^{o}, Pt^{o}	?	? நான்முக	$[Pd(NO)_2Cl_2]n$ $Pd(PF_3)_4$	$Pt(NH_3)_5$.$Pten_2$ $Pt(Ph_2PCH_2CH_2PPH_3)_2$
Pd^{II}, $Pt^{II}(d^8)$	4	ஒரு தளமான (Planar)	$[PdCl_2]n$; PdO $[Pd(NH_3)_4]Cl_3$; $[Pd(CN)_4]^{2-}$; $Pd(DH)_2$; PdS; $[PdPr_2Cl]_2$	PtO, $[PtCl_4]^{2-}$ PtS, $Pt(PEt_3)_2(C_6F_5)_2$ $HPtBr(PEt_3)_2$
	5	முப்பட்டை இருகூம்பக (TBP)	$[Pd(diars)_2Cl]^+$	$[Pt(SnCl_3)_5]^{3-}$
	6	எண்முக	PdF_2 (ரூடைல் வகை) $Pd(diars)_2I_2$, $Pd(DmGH)_2$	$[Pt NOCl_5]^{2-}$
Pd^{IV} $Pt^{IV}(d^6)$	4	நான்முக எண்முக	— $[Pd Cl_6]^{2-}$	$PtCl_4$ $[PtCl_6]^{2-}$ $[Pt(NH_3)^{4+}]$
$Pt^V(d^5)$	? 6	? எண்முக	— —	PtF_5 $[PtF_6]^-$
$Pt^{VI}(d^4)$	? 6	? எண்முக	— —	$PtOF_4$, PtO_3 PtF_6

["diars"-O-ஃபினைலின் பிஸ்–டை மீத்தைல் ஆர்ஸீன்]

பிளாட்டினம் சேர்மம், $Pt(DMGH)_2$, வேறுபட்ட உள்ளமைப்பும் உடையது. இதில் ஒவ்வொரு Pt அணுவிற்கும் அடுத்துள்ள $Pt(DMGH)_2$ அலகுகளிலுள்ள ஆக்ஸிஜன் அணுக்களுக்குமிடையே திறன் குறைந்த இடையீடுகள் உள்ளன.

உலோகத்துடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ள ஈந்திணைகளின் (Ligands) சில அணுக்களும் அச்சு நிலைகளில் இடையீடு புரிகின்றன என்பதற்கும் சான்று உள்ளது. மாறுபக்க-$PdI_2(PMe_2Ph)_2$ என்னும் படிக அணைவுச் சேர்மத்தில் ஒருங்கிணைந்துள்ள பாஸ்ஃபின்களி

லுள்ள ஃபினைல் தொகுதியின் ∝-ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் அச்சு நிலைகளை நிரப்புகின்றன. அடுத்து இருக்கும் மூலக்கூறிலுள்ள அயோடின் மாறுபக்க அச்சு நிலையில் அமைந்துள்ளது. உருத்திரிவு அடைந்த அரையளவான 7-ஈதல் கொண்ட அணைவுச் சேர்மம் விளைவாகக் கிடைக்கிறது (படம் 62).



படம் 62. $PdI_2 (PMe_2Ph)_2$

11-29. நீர் சார்ந்த பெலாடியம் (II) அயனி *[aguo-palladium (II) ion]:*

நீரேறிய PdO நீர்த்த நைட்ரிக், பெர்குளோரிக் அல்லது சல்ஃபியூரிக் அமிலங்களில் கரையும்போது $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ என்னும் நீர் சார்ந்த அயனி உண்டாகிறது; இதன் பழுப்புநிற, நீர்க்கும் உப்புக்களின் படிகங்கள் பெறப்பட்டுள்ளன. அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தில் பெலாடியம் எவ்வித வாயுவையும் வெளி விடாது கரைகின்றது; கரைசலில் நைட்ரைட் அல்லது மற்ற அணைவுச் சேர்மங்கள் இருக்கலாம்.

நைட்ரிக் அமிலம் கலந்துள்ள வீரிய அசிட்டிக் அமிலத்தில் பெலாடியத்தைக் கரைத்து அக்கரைசலை கொதிக்க வைத்தால் பழுப்பு நிறப் படிகங்கள் கிடைக்கின்றன. இவை அசிட்டேட்டின் மூன்றுபடி (trimeric) மூலக்கூறுகள் $[Pd(OCOCH_3)_2]_3$ ஆகும் (Stephenson, 1965).

நீரேறிய பெலாடிய நைட்ரேட்டுடன் நைட்ரஜன் பென்டாக்ஸைடு வினைபுரிந்து நீரற்ற நைட்ரேட் $[Pd(NO_3)_2]_n$ கிடைக்கிறது.

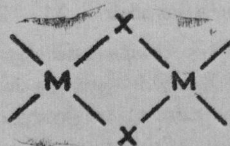
[Field & Hardy, 1965) இதிலுள்ள தொகுதிகளில் சில இணைக்கும் தொகுதிகளும் (bridging groups) இணைக்காத (Non-bridging) தொகுதிகளும் உள்ளன எனத் தெரிகிறது.

11-30 ஹாலஜனே நேர் அயனிகள் (Halogeno anions)

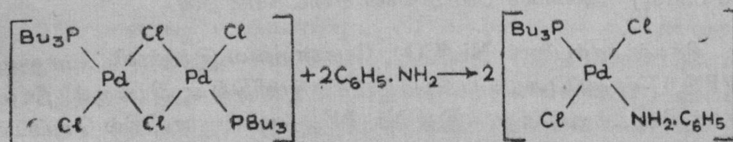
Pd^{II} (அல்லது Pt^{II}) சேர்மங்களை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்து ஓரிணை திறனுடைய எதிர் அயனிகளைச் சேர்க்கும்போது டெட்ரா-குளோரோ பெலடேட்டுகள் கரைசல்களிலிருந்து படிகங்களாகக் கிடைக்கின்றன. K_2PdCl_4 சேர்மத்தில் உலோக-உலோக தூரங்கள் 4·10 Å ஆகும். [K_2PtCl_4-ல் இத்தூரம் 4·13 Å ஆகும்]. $[ML_4]^+$ $[M^1X_4]^-$ என்ற வகை ஹாலஜனே அயனிகளைக் கொண்ட உப்புக்களும் உள்ளன. M′ என்பது Pd, அல்லது Pt. M-என்பது Pd, Pt மற்றும் Cu போன்ற மற்றொரு தனிமம்; L என்பது நடுநிலையுள்ள ஈந்திணை; X என்பது ஹாலைடு அயனியாகும். எ-டு: $[Pd(NH_3)_4]$ $[Pd(SCN)_4]$; $[Pt(NH_3)_4]$ $[PtCl_4]$; $[Cu(NH_3)_4]$ $PtCl_4]$.

11-31. இணைக்கப்பட்ட இரு அணுக்கரு அணைவுச் சேர்மங்கள் (Bridged binuclear complexes)

ஓர் அணுக்கருவுடைய அணைவுச் சேர்மங்களன்றி ஈரணுக்கரு அணைவுச் சேர்மங்களும் உள்ளன. (படம்) இவற்றில் இணைக்கும்



தொகுதிகளாக ஹாலைடு அயனிகள், X, அல்லது தயோசயனேட் அயனிகளாகும் (S—C≡N). இத்தகைய அணைவுச் சேர்மங்கள் மற்ற ஈந்திணைகளால் தாக்கப்படும்போது இணைகள் (பாலங்கள்) பிளவுண்டு இரு ஓரணுக்கரு மாதிரிகளாகப் பிரிகிறது. எ-டு:



11-32. பெலாடியம் (IV) அணைவுச் சேர்மங்கள்

எளிய சேர்மங்களிலிருப்பதைவிட அணைவுச் சேர்மங்களில் அதிகமான நிலைத்தன்மையுடையது என்றாலும் ஒரு சில Pd^{IV} அணைவுச் சேர்மங்களே உள்ளன. $M^{I}_{2}[PdX_6]$ என்ற முதல் வகையில் $X=F^-$, Cl^- அல்லது Br^- ஆகும். $PdAm_2X_4$ என்ற டைஅம்மீன்கள் வகையில் $X=Cl^-$ அல்லது Br^- ஆகும்.

X-கதிர் ஆய்வுகளிலிருந்து $Rb_2[PdBr_6]$ என்னும் சேர்மத்தில் எண்முக $[PdBr_6]^{2-}$ அயனிகள் இருப்பது தெரிய வருகிறது. பெலாடியத்தை இராஜ திராவகத்தில் கரைக்கும்போது அல்லது Pd^{II} குளோரைடு கரைசலைக் குளோரினால் தெவிட்டியதாக்கும் போது $[PdCl_6]^{2-}$ அயனி உண்டாகிறது. M_2PdBr_4 உப்புக்களின் தெவிட்டிய கரைசலை புரோமின் ஆவிபடும்படி வைத்தால் $[PdBr_6]^{2-}$ அயனி கிடைக்கிறது. இவற்றின் அம்மோனியம் K, Rb மற்றும் Cs உப்புக்கள் பிரித்தெடுக்கப்பட்டுள்ளன. $[PdCl_6]^{2-}$ உப்புக்கள் சிவப்பு நிறமுடையவை; $[PdBr_6]^{2-}$ உப்புக்கள் கருநிறமானவை. இவற்றை லேசாகச் சூடேற்றினால் $M^{1}_{2}(Pdx_4)$ உப்புக்கள் தங்குகின்றன.

$M^{1}_{2}[PdCl_4]$ அல்லது $M^{I}_{2}[PdCl_6]$ சேர்மங்களுடன் புரோமின்டிரைஃபுளூரைடை வினைபுரியச் செய்து அல்லது $M^{I}_{2}[PdCl_4]$ சேர்மங்களுடன் ஃபுளூரினை வினைபுரியச் செய்து K, Rb அல்லது Cs ஆகிய கார உலோகங்களின் $M^{1}_{2}[PdF_6]$ சேர்மங்களைத் தயாரிக்கலாம். இச்சேர்ம படிகங்களில் எண்முக $[PdF_6]^{2-}$ அயனிகள் இருப்பதை X-கதிர் ஆய்வுகள் புலப்படுத்தியுள்ளன. $[PdF_6]^{2-}$அயனி உடனடியாக நீராற் சிதைவுற்று நீரேறிய பெலாடியம் ஆக்சைடை வீழ்படியச் செய்கிறது.

11-33 பெலாடியம் (V) அணைவுச் சேர்மங்கள்

$[Pd\ diars_2]^{2+}$ என்னும் வகையைச் சேர்ந்த டை-ஆர்ஸின் அல்லது டை-பாஸ்ஃபின் பெலேடஸ் உப்புக்களை BH_4 அல்லது சோடியம் நாப்ஃதலீனேட் கொண்டு ஒடுக்கும்போது நிறமற்ற $[Pd\ diars_2]$ அணைவுச் சேர்மங்கள் கிடைக்கின்றன.

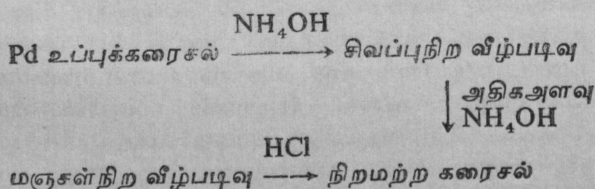
நிக்கல் கார்பனைல் $Ni(CO)_4$ போன்றவை இல்லாவிட்டாலும் $Ni(PF_3)_4$-ன் ஒப்புடையப் பொருட்கள் எளிதில் ஆவியாகும் நீர்மமாகக் கிடைத்துள்ளது. இது $Ni(PF_3)_4$-ஐ விட எளிதில் வெப்பச் சிதைவிற்கு ஆளாகும். உயர் அழுத்த நிலையில் 100°-ல் காப்பர்

முன்னிலையில் $PdCl_2$ மீது PF_3 வினைபுரியும்போது இது கிடைக்கிறது.

11-34. பகுப்பாய்வு

தனிமத்தைக் கண்டறியும் பண்பறிப் பகுப்பாய்வு: (i) பெலாடியம் உப்புக் கரைசலுடன் ஹைட்ரஸீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு ($NeH_4.2HCl$) உப்பினைச் சேர்த்து சூடேற்றும்போது வெள்ளி போன்ற பளபளப்பான பெலாடியம் தனிமம் கிடைக்கிறது. [குறிப்பு: ஹைட்ரஜன் பெலாடியம் உப்பிலிருந்து பெலாடியத்தைத் தனிம நிலைக்கு ஒடுக்குகிறது.

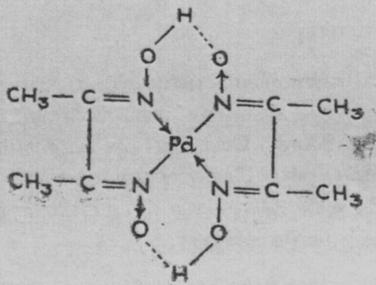
(ii) பெலாடிய உப்புக்கரைசலுடன் அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலைச் சேர்த்தால் சிவப்புநிற வீழ்படிவு $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$, கிடைக்கும். அது மிகுதியான அம்மோனியாவில் கரைந்து நிறமற்ற கரைசலை, $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$, கொடுக்கும். அந்த நிறமற்ற கரைசலுடன் HCl அமிலத்தைக் கலந்தால் மஞ்சள்நிறமான படிக வீழ்படிவு கிடைக்கும்.



(iii) அமிலங்கலந்த பெலாடிய உப்புக் கரைசலுடன் டை-மீத்தைல் க்ளையாக்ஸம் கரைசலைச் சேர்த்தால் படிக வடிவமுள்ள மஞ்சள் நிறமான பெலாடிய டை-மீத்தைல் க்ளையாக்ஸம், $Pd(C_4H_7O_2N_2)_2$, அமிலத்தில் கரையாமல் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கும். இந்த வீழ்படிவு அம்மோனியா ஹைட்ராக்ஸைடிலும் பொட்டாசியம் சயனைடிலும் கரையக் கூடியது. நிக்கல் டை-மீத்தைல் க்ளையாக்ஸம் என்ற செஞ்சிவப்புநிற வீழ்படிவு அம்மோனியாக் கரைசலில் வீழ்படிவாக ஆவது இங்கு ஒப்பு நோக்கத்தக்கது.

2. எடையறிப் பகுப்பாய்வு : (i) பெலாடியம் உப்புக் கரைசலுடன் நடுநிலையில் மெர்க்குரிக் சயனைடு சிறிது அதிக அளவில் சேர்த்தால் இளமஞ்சள்நிற வீழ்படிவு கிடைக்கிறது. இவ்வீழ்படிவை சூடேற்றும்போது பெலாடியம் தனிமம் கிடைக்கிறது. இதன் எடையைக் காணலாம்.

(ii) பெலாடியம் டை-மீத்தைல் க்ளையாக்ஸைம் மூலம் டை மீத்தைல் க்ளையாக்ஸை மேட்டாக, $Pd(C_4H_7O_2H_2)_2$ மாற்றப் பட்டு எடை காணப்படுகிறது.



12. லாந்தனைடுகள்
(Lanthanides)

12–1. முன்னுரை

லாந்தனைடுகள் அல்லது லாந்தனேன்கள் (Lanthanons) என்பவை பொதுவான $6s^2$-எலெக்ட்ரான் அமைப்பையும் மாறுபட்ட அளவில் நிரப்பப்பட்டுள்ள 4f-எலெக்ட்ரான் அமைப்பையும் கொண்டுள்ள தனிமங்களாகும்; லாந்தனத்திற்கு பின்னுள்ள சீரியம் (Ce) முதல் லுடேஷியம் (Lu) வரையிலான 14 தனிமங்களிலும் பதினான்கு 4f-எலெக்ட்ரான்கள் ஒன்றன்பின் ஒன்றாகச் சேர்க்கப் படுகின்றன. லாந்தனைடுகள் அருமண் உலோகங்கள் (Rare earth metals) எனவும், அக (உள்) இடைநிலைத் தனிமங்கள் (inner-taransition elements) எனவும் அழைக்கப்படுகின்றன. நெருங்கிய தொடர்புடைய இத்தொகுதித் தனிமங்களுக்கு லாந்தனம் மூல முன் மாதிரியாக (proto type) விளங்குவதால் லாந்தனைடுகளில் இதனையும் சேர்த்துக் கூறுவது வழக்கம். இத்தனிமங்களின் அணுக்களிடையே உள்ள எலெக்ட்ரான் வேறுபாடு உள் மட்டங்களில் உள்ளமையால் இவை வேதியியல் பண்புகளில் ஒன்றையொன்று பெரிதும் ஒத்துள்ளன. இத்தனிமங்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பைக் காண்போம்.

12-2. லாந்தனைடு சுருக்கம்

அணு எண் அதிகரிப்பிற்கேற்ப ஒவ்வொரு கூடுதலான புரோட்டானும் அணுக்கருவில் சேர்க்கப்படும்போது அதற்கொப்பான எலெக்ட்ரான் 4f- ஆர்பிட்டலைச் சென்றடைகிறது. வேகமாகப் பரவி நிற்கும் இயல்புடைய 4f-ஆர்பிட்டல்கள் உள்ளடங்கிய (localised) ஷெல்களைப்போல அணுக் கருவினைச் சுற்றித் திரையிடு (தடுப்பு) விளைவை உண்டாக்க முடிவதில்லை. எனவே அணுஎண் அதிகரிப்பிற்கேற்ப வெளிப்புற எலெக்ட்ரான்கள் மீது அணுக் கருவின் கவர்ச்சியும் படிப்படியாக உயர்ந்து கொண்டே செல்லும். இதன் விளைவாக லாந்தனம் முதல்

12-3. லாந்தனேடுகளின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு

அணு எண்	பெயர்	குறியீடு	எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	M^{2+}	M^{3+}	M^{4+}	M^{3+} அயனி ஆரம் Å
57	லாந்தனம்	La	$5d^1 \cdot 6s^2$	—	[Xe]	—	1·06
58	சீரியம்	Ce	$4f^1 \cdot 5d^1 \cdot 6s^2$	—	$4f^1$	[Xe]	1·03
59	பிரசோடிமியம்	Pr	$4f^2 \cdot 5d^1 \cdot 6s^2$	—	$4f^2$	$4f^1$	1·01
60	நியோடிமியம்	Nd	$4f^3 \cdot 5d^1 \cdot 6s^2$	$4f^4$	$4f^3$	$4f^2$	1·00
61	புரோமித்தியம்	Pm	$4f^4 \cdot 5d^1 \cdot 6s^2$	—	$4f^4$	—	0·98
62	சமேரியம்	Sm	$4f^5 \cdot 5d^1 \cdot 6s^2$	$4f^6$	$4f^5$	—	0·96
63	யுரோப்பியம்	Eu	$4f^6 \cdot 5d^1 \cdot 6s^2$	$4f^7$	$4f^6$	—	0·95
64	கடோலினியம்	Gd	$4f^7 \cdot 5d^1 \cdot 6s^2$	—	$4f^7$	—	0·94
65	டெர்பியம்	Tb	$4f^8 \cdot 5d^1 \cdot 6s^2$	—	$4f^8$	$4f^7$	0·92
66	டிஸ்புரோசியம்	Dy	$4f^9 \cdot 5d^1 \cdot 6s^2$	—	$4f^9$	$4f^8$	0·91
67	ஹோல்மியம்	Ho	$4f^{10} \cdot 5d^1 \cdot 6s^2$	—	$4f^{10}$	—	0·89
68	எர்பியம்	Er	$4f^{11} \cdot 5d^1 \cdot 6s^2$	—	$4f^{11}$	—	0·88
69	தூலியம்	Tm	$4f^{12} \cdot 5d^1 \cdot 6s^2$	$4f^{13}$	$4^{1\ 2}$	—	0·87
70	இட்டர்பியம்	Yb	$4f^{13} \cdot 5d^1 \cdot 6s^2$	$4f^{14}$	$4f^{13}$	—	0·86
71	லுடீஷியம்	Lu	$4f^{14} \cdot 5d^1 \cdot 6s^2$	—	$4f^{14}$	—	0·85

லுடீஷியம் ஈருகவுள்ள இத்தனிமங்களில் அணுவின் அளவு படிப்படியாக குறிப்பிடத்தக்க அளவு குறைந்துகொண்டே செல்கிறது. இது 'லாந்தனேடு சுருக்கம்' (Lanthanide contraction) என அழைக்கப்

படுகிறது. La^{3+}-ன் ஆரம் Y^{3+}-ன் ஆரத்தைவிட 0·18Å அதிகமாக உள்ளது. பதினன்கு லாந்தனேடு தனிமங்களும் குறுக்கிடாமல் இருந்திருந்தால் Hf^{4+}-ன் ஆரம் Zr^{4+}-ன் ஆரத்தைவிடச் சுமார் 0·2 Å அதிகமாக இருந்திருக்க வேண்டும். ஆனல் லாந்தனேடு சுருக்கத்தால் (0·21 Å அளவு) இந்த அதிகரிப்பு மறைந்து Hf^{4+}, Zr^{4+} ஆகிய இரண்டும் ஏறத்தாழ சமமான ஆரத்தைக் கொண்டுள்ளன.

லாந்தனேடு சுருக்கம் லாந்தனேன் அயனிகளில் (M^{3+} அல்லது Ln^{3+}) ஒரே சீராக உள்ளது; ஆனல் அணு ஆரங்களில் இது ஒழுங்காக அமையவில்லை. அணு ஆரங்கள் உலோக உள்ளமைப்பிலிருந்து ஊகித்தறியப் படுவதும் உலோகங்களின் வெளிப்புற எலெக்ட்ரான் அமைப்பு உலோகப் பிணைப்பால் பெரிதும் பாதிக்கப் படுவதும் இதற்குக் காரணங்களாகும்.

12-4. சில லாந்தனேடுகளின் பண்புகள்

தனிமம்	படிகக் கூட்டமைப்பு	அணுஆரம் Å	அடர்த்தி	அணுப் பருமன்
57 La	h. c. p.	1·69	6·2	22·4
62 Sm	h. c. p.	1·66	6·9	21·7
63 Eu	b. c. c.	1·85	5·2	29·2
64 Gd	h. c. p.	1·61	7·9	19·9
69 Tm	h. c. p.	1·56	9·3	18·2
70 Yb	f. c. c.	1·70	7·0	24·7
71 Lu	h. c. p.	1·56	9·7	18·0

12-5. படிகக் கூட்டமைப்பு

La, Ce, Pr ஆகிய முதல் மூன்று லாந்தனேடுகள் இருபடிக உருவ (dimorphous) உலோகங்களாகும். இவை h.c.p, f.c.c. உள்ளமைப்பு உடையவை; அடர்த்தியில் அதிக வேறுபாடு

இல்லாதவை. மற்ற லாந்தனேடுகள் h.c.p. படிகக் கூட்டமைப் புடையவை; யுரோப்பியம் b.c.c. அமைப்பும், இட்டர்பியம் f.c.c. அமைப்பும் கொண்டுள்ளன; இவையிரண்டிலும் அணு விடைத் தூரங்கள் (interatomic distances) அதிகமாகவும் அடர்த்திகள் குறைவாகவும் உள்ளன.

லாந்தனேடுகளின் இயல்பியல் மாறிலிகள் தோராயமாகவே கண்டறியப்பட்டுள்ளன. இவற்றின் முதல் அயனியாக்கும் மின்னழுத்தங்கள் சுமார் 6 eV இரண்டாவது அயனியாக்கும் மின்னழுத்தங்கள் சுமார் 12 eV ஆகும். இவை கால்சியத்தின் மதிப்புகளுடன் ஒப்பிடத் தக்கவையாகும்.

12-6. தோற்றம்

லாந்தனேடுகள் ஆக்ஸைடு கலவைகளில் காணப்படுததால் ஆரம்பத்தில் 'அரும் மண்' (Rare earth) தனிமங்கள் என அழைக்கப்பட்டன. (ஆக்ஸைடு என்பதனை பண்டைய வழக்கில் மண் (earth) எனக் குறிப்பிட்டனர்) எனினும் இத்தனிமங்கள் மிக அரிதாகக் கிடைப்பன எனக் கூற முடியாது. கோல்டுஸ்மிட் (1937) என்பவர் கருத்துப்படி Ce, La, Nd ஆகியவை லெட்டை விட மிகுதியாகக் காணப்படுகின்றன; தூலியம் அயோடின் கிடைக்குமளவிற்குக் கிடைக்கிறது.

ஸ்காண்டிநேவியா, இந்தியா, சோவியத் நாடு, அமெரிக்கா ஆகிய நாடுகளில் குறிப்பிடத்தக்க அளவுகளில் படிவுகள் (deposits) காணப்படுகின்றன. சிறு படிவுகளாக வேறு பல இடங்களிலும் இவை பரவலாகக் கிடைக்கின்றன. இப்படிவுகளில் பல கனிமங் கள் சேர்ந்திருக்கும். இவற்றில் மோனஸைட் குறிப்பிடத் தகுந்தது. நம் நாட்டிலுள்ள கேரள (திருவாங்கூர்) கடற்கரையில் கிடைக்கும் மோனஸைட் மணலில் பெருமளவு தோரியம், சீரியம், நியோடிமியம், லாந்தனம் ஆகியவற்றின் ஆர்த்தோ-பாஸ்ஃபேட்டு கள் உள்ளன. இதில் குறிப்பிடத் தக்க அளவு (30% வரை) தோரியம் உள்ளது. கனிமங்களிலுள்ள தனிப்பட்ட லாந்தனேடு களில் La, Ce, Pr, Nd ஆகியவை சுமார் 90%, மீதி இட்டர்பிய மும் மற்றும் கனமான தனிமங்களும் உள்ளன. +3 ஆக்ஸிஜ னேற்ற நிலையில் லாந்தனேடுகளைக் கொண்ட மோனசைட்டும் ஏனைய கனிமங்களும் மிகச் சிறிதளவே யுரோப்பியத்தைக் கொண்டுள்ளன. யுரோப்பியம் +2 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில்

காரமண் உலோகங்களுடன் காணப்படுகிறது. பூமியின் மேலோட்டில் லாந்தனைடுகள் தனிமங்கள் கிடைக்குமளவு அதிகம் என்றே கூறவேண்டும். இவ்வாறாக லாந்தனைடுகளில் மிகக் குறைந்த அளவில் கிடைக்கும் தூலியமானது பிஸ்மத் கிடைக்கும் அளவிற்கு காணப்படுகின்றது; As, Cd, Hg, Se ஆகியவற்றைவிட மிகுதியாகக் கிடைக்கிறது.

12-7. லாந்தனைடுகளைப் பிரித்தல்

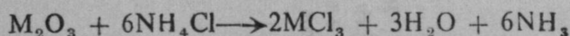
லாந்தனைடுகள் வேதியியல் பண்புகளில் ஒன்றையொன்று பெரிதும் ஒத்திருப்பதால் இவற்றைத் தனித்தனியே பிரிப்பது நீடித்த உழைப்பு தேவைப்படும் (laborious) செயல்முறையாகும். எத்தனிமத்தைப் பிரித்தெடுக்க வேண்டும் என்பதைப் பொருத்து அதற்கேற்ற கனிமத்தைத் தேர்ந்தெடுக்க வேண்டும்; கனிமத்திலுள்ள அருமண் உலோகத்தின் விகிதம் குறைவாக இருப்பின் அதிக அளவு கனிமத்தைப் பயன்படுத்த வேண்டும். கனிமத்திலிருந்து அருமண் உலோகங்களைத் தனித்தனியே பிரித்தெடுப்பது கடினமானதாகும்; ஆனால் இத்தொகுதித் தனிமங்களை மற்றத் தனிமங்களிலிருந்து பிரிப்பது ஓரளவு எளிதாகும். நீர்த்த கனிம அமிலங்களில் இவ்வுலோகங்களின் ஆக்ஸலேட்டுகள் கரைய மாட்டா; இதனைப் பயன்படுத்தி இவற்றை மற்ற தனிமங்களிலிருந்து பிரிக்கலாம். கனிமத்தை நன்கு பொடியாக்கி, பின்னர் கனிம அமிலத்துடன் வினைப்படுத்த வேண்டும். அல்லது சோடியம் கார்பனேட்டுடன் உருக்கவேண்டும். கனிமத்தின் அமிலக் கரைசலை அல்லது உருக்குதல் மூலம் கிடைத்த கட்டியை அமிலத்தில் கரைத்து நீரைச் சேர்த்து நீர்த்ததாக்கி வடிகட்ட வேண்டும். சிலிக்கா மற்றும் Sn, W, Ti, Co முதலியவற்றின் ஆக்ஸைடுகளைக் கொண்ட கசடு விலக்கப்படுகிறது. வடிநீரில் அருமண் உலோக ஆக்ஸைடுகள், யுரேனியம் ஆக்ஸைடு, தோரியா, அலுமினா, ஃபெர்ரிக் ஆக்ஸைடு, மெக்னீஷியா காரமண் உலோக ஆக்ஸைடுகள் ஆகியவை அடங்கியுள்ளன. சூடான அமிலக் கரைசல் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடினால் தெவிட்டியதாக்கினால் கரையாத சல்ஃபைடுகள் அகற்றப்படுகின்றன; மூலக்கரைசலைச் சற்று மிகுதியான ஆக்ஸாலிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தும்போது ஆக்ஸலேட்டுகள் படிகவடிவில் வீழ்படிவாகின்றன. வீழ்படிவைக் கழுவிய பின்னர் எரித்துச் சாம்பலாக்கினால் ஆக்ஸலேட்டுகள் ஆக்ஸைடுகளாக மாற்றப்படுகின்றன. இவற்றைப் புகையும் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, மீண்டும் ஆக்ஸாலிக் அமிலத்துடன் வீழ்படிவாக்குதல் வேண்டும்.

சீரியா, இட்ரியா தொகுதிகளாகப் பிரித்தல் (Resolution) : அருமண் உலோகங்களை சீரியா, இட்ரியா அருமண் துணைத் தொகுதிகளாகப் பிரிக்கலாம். ஒரு தனிமத்திற்குரிய சிறப்பான பண்புகள் இரண்டாவது தனிமத்தின் முன்னிலையில் மறைக்கப் படலாம், அல்லது செயல்படாமல் தடுக்கப்படலாம். அதே போல ஒரு தனிமம் தனியாக இருக்கும்போது நிகழும் வினைகள் இரண்டு மூன்று தனிமங்கள் இணைந்திருக்கம் போது நிகழாமல் போகலாம். தாமாகவே அணைவுச் சேர்மங்களை (auto complexes) உண்டாக்கும் தன்மை இவற்றில் காணப்படுகிறது. சல்ஃபேட்டு கள் வெந்நீரைவிடத் தண்ணீரில் அதிகமாகக் கரையும்; மேலும் மிக தெவிட்டிய கரைசல்களை எளிதாகத் தயாரிக்க முடியும். அருமண் உலோக ஆக்ஸலேட்டுகள் கனிம அமிலங்களில் கரைய மாட்டா. ஜேம்ஸ் முறையில் (James' process) அருமண்களைக் கரைசலாகக் கொண்ட மூலக் கரைசலை முதலில் சோடியம் சல்ஃபேட்டுடன் வினைப்படுத்திப் பின்னர் தேவையான வினைப் பொருள்களுடன் செயல்படுத்த வேண்டும். சீரியா, இட்ரியா அருமண்களைப் பிரிக்கும் செயல்முறைத் திட்டம் கீழ்க்காணும் அட்டவணைகளில் முழுமையாகத் தரப்பட்டுள்ளது.

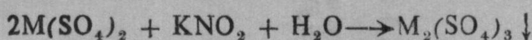
12-8 சிக்கலான அருமண்களைத் தனித்தனி உறுப்புகளாகப் பிரிக்கும் முறைகள்

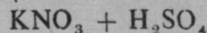
சிக்கல் நிறைந்த அருமண் கலவையிலிருந்து தனித் தனியாக அவற்றைப் பிரித்தெடுப்பதற்கு பல முறைகள் கையாளப்படுகின்றன. அவற்றில் சில முக்கிய முறைகளாவன:

(1) பின்ன விழ்படிவாக்கல் (Fractional precipitation): பின்னங்களாகப் பிரிக்கும் செயல்முறையில் தனிமத்திற்கான நேரடிச் சோதனை இல்லாதபோது அதன் இயல்பியல் பண்பை அடிப்படையாகக் கொண்ட முறை பின்பற்றப்படுகிறது. தற்காலத்தில் (நிற) நிரல் ஆய்வுகளைப் பயன்படுத்தி தனிமங்களைப் பகுத்துணர முடிகிறது. ஒரு குறிப்பிட்ட அமில உறுப்பைக் கொண்ட கரைசல்களின் உட்கவர் (நிற) நிரல் கண்டறியப் படுகிறது. சீரியத்தைத் தவிர மற்ற தனிமங்களை ஒரு முறை வீழ்படிவாக்குதலால் பிரித்துவிட முடியாது; எனவே இவற்றைத் தனித்தனியாகப் பிரிக்க இவற்றைப் படிபடியாக வெளியேற்ற வேண்டும். அருமண் உலோகங்களின் காரத்துவம் (basicity) கார, காரமண் உலோகங்களுடைய காரத் தன்மைக்கு இடைப்பட்டதாகும். எனவே அருமண்களின் கலவை உப்புக்களின் கரைசல்களுடன் கணக்கிடப்பட்ட அளவுகளில் காரத்தைச் சேர்த்தால் மிகக் குறைந்த வீரியமுடைய உப்பு மூலங்கள்–இட்ரியம் மண்கள்–முதலில் பிரிகின்றன. அடுத்ததாக இடைநிலை உப்பு மூலங்களான டெர்பியம் மண்கள் பிரியும். முடிவில் வீரியம் மிக்க உப்பு மூலங்களான சீரியம் மண்கள் பிரிகின்றன. தனித்தனியாகக் கிடைத்த இப் பின்னங்களை மீண்டும் மீண்டும் பின்ன வீழ்படிவாக்குதலுக்கு ஆளாக்கி அவற்றைத் தூய நிலையில் பெறலாம். சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடை அல்லது சிறப்பாக அம்மோனியாவைப் பயன்படுத்தலாம். குளோரைடுகள், நைட்ரைட்டுகள், தயோ சல்ஃபேட்டுகள், பெராக்ஸைடுகள், அசைடுகள், ஹைட்ரஸீன், ஆக்ஸலேட்டுகள் ஆகிய வினைப் பொருள்களில் ஏதேனுமொன்றைப் பயன்படுத்தி பின்ன வீழ்படிவாக்கல் கையாளப்படுகிறது. ஒரு மூலக்கூறு நீரேறிய கால்சியம் ஆக்ஸலேட், $CaC_2O_4.H_2O$, அருமண், தோரியத்தின் வினைத் திறன்களை முழுமையாகச் சுமந்து செல்லும் (carrier) சிறந்த வினைப் பொருளாகும்.



$$M_2O_3 + 6NH_4Cl \longrightarrow 2MCl_3 + 3H_2O + 6NH_3$$





$$2M(SO_4)_2 + KNO_2 + H_2O \longrightarrow M_2(SO_4)_3 \downarrow + KNO_3 + H_2SO_4$$

அட்டவணை I

சீரியா மண்களைப் பிரிக்கும் ஜேம்ஸ் முறை

அருமண் உலோக சல்ஃபேட்டுகளை Na_2SO_2-உடன் வினைப்படுத்துதல்

↓

வீழ்படிவு:
Ce, La, Pr, Nd, Sa, Eu, Gd, (Tb)
இவற்றின் நைட்ரேட்டுகளை $KBrO_3$, சலவைக்கல் துண்டுகள் சேர்த்து கொதிக்க வைத்தல்

கரைசல்(A):
Tb, Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb, Lu

(வீழ்படிவிலிருந்து) ↓

Ce

La, Pr, Nd, Sa, Eu, Gd, Tb
இவற்றின் உப்புகளை நைட்ரேட்டுகளாக மாற்றுதல் $Mg(No_3)_2$ சேர்த்தல்; நீரிலிருந்து மெக்னீசியம் இரட்டை நைட்ரேட்டுகளை வாலை வடித்தல் போன்றவற்றால் பின்னங்களாகப் பிரித்தல் (fractionate)

↓

பின்னப் பகுதி I
La, Pr
இரட்டை NH_4-நைட்ரேட்டுகளாக

பின்னப் பகுதி II
Pr, Nd
இரட்டை Mn நைட்ரேட்டுகளாக மாற்றுதல்;

பின்னப் பகுதி III
Nd

பின்னப் பகுதி IV
கரைசல்(B)
Sa, Eu, Gd, Tb
நைட்ரிக் அமிலத்திலிருந்து

மாற்றுதல்; நைட்ரிக் அமிலத்திலிருந்து பின்னங்களாகப் பிரித்தல்

→ La
→ Pr

நைட்ரிக் அமிலத்திலிருந்து பின்னங்களாகப் பிரித்தல்

→ Pr
→ Nd

பின்னங்களாகப் பிரித்தல்

→ Sa
→ Bi Mg- நைட்ரேட்டுடன் பின்னங்களாகப் பிரித்தல்

→ Sa
→ Bi
→ Eu
→ கரைசல் (C) Gd Bi, Mg- நைட்ரேட் நைட்ரிக் அமிலத்திலிருந்து பின்னங்களாகப் பிரித்தல்

→ இரட்டை Ni- நைட்ரேட்டுகளைப் பின்னங்களாகப் பிரித்தல்
→ Dy-க்கு மாற்றவும் (அடுத்த அட்டவணை)
→ கரைசல் Aக்கு மாற்றவும்

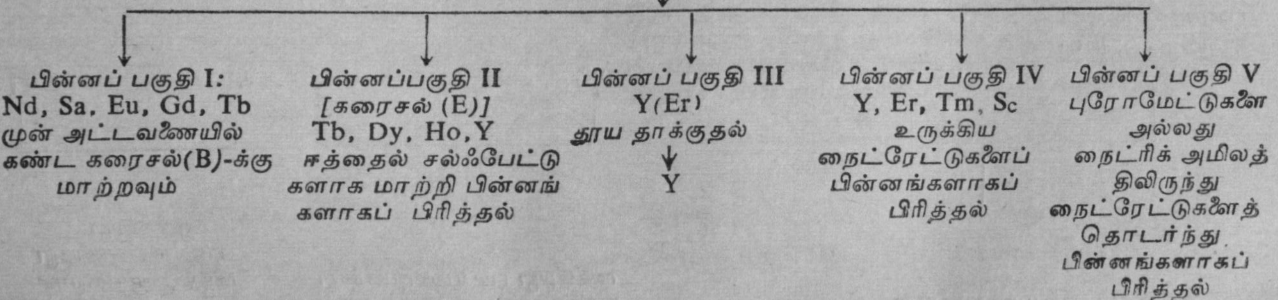
→ Gd
→ கரைசல் (D) க்கு மாற்றவும் (அடுத்த அட்டவணை)

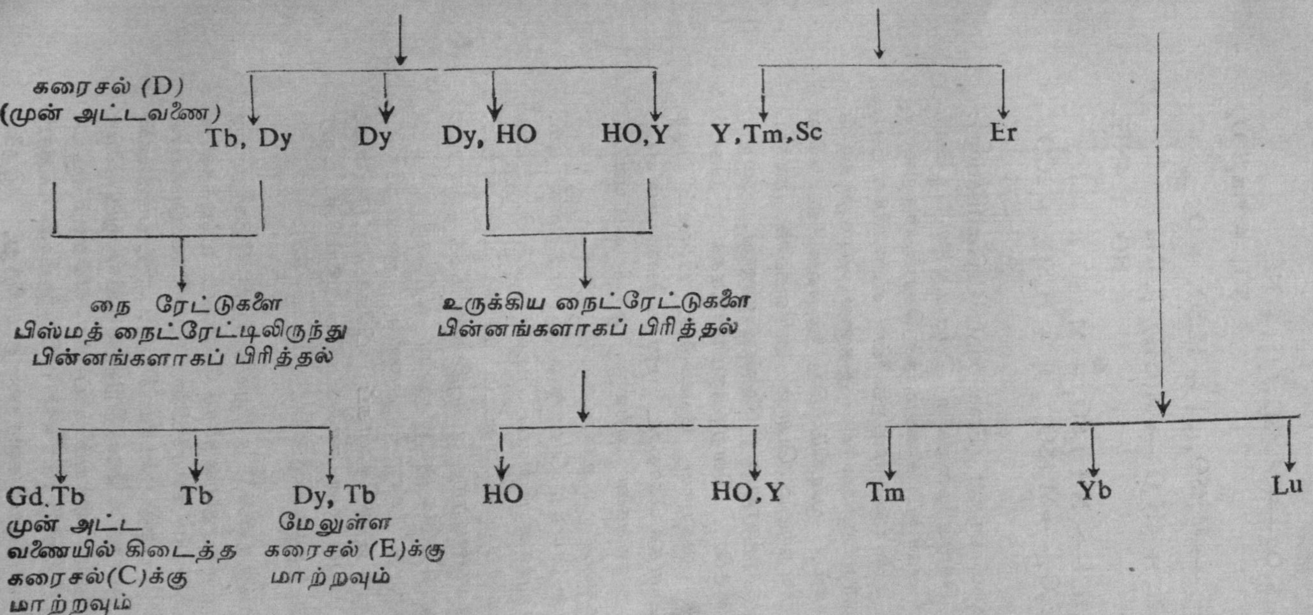
அட்டவணை II

இட்ரியா மண்களைப் பிரிக்கும் ஜேம்ஸ் முறை

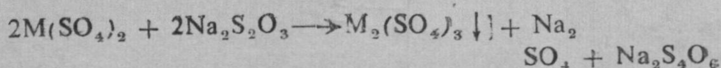
கரைசல் (A)-Na_2SO_4-ல் கரையும் அருமண் சல்ஃபேட்டுகள்
Tb, Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb, Lu, புரோமேட்டுகளைத் தயாரித்து,

நீரிலிருந்து பின்னங்களாகப் பிரித்தல்.

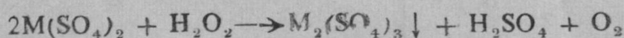




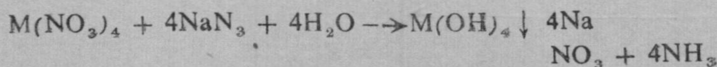
கரைசல் (D)
(முன் அட்டவணை)
Tb, Dy
Dy
Dy, HO
HO,Y
Y,Tm,Sc
Er
நை ரேட்டுகளை
பிஸ்மத் நைட்ரேட்டிலிருந்து
பின்னங்களாகப் பிரித்தல்
உருக்கிய நைட்ரேட்டுகளை
பின்னங்களாகப் பிரித்தல்
Gd,Tb
முன் அட்ட
வணையில் கிடைத்த
கரைசல்(C)க்கு
மாற்றவும்
Tb
Dy, Tb
மேலுள்ள
கரைசல் (E)க்கு
மாற்றவும்
HO
HO,Y
Tm
Yb
Lu



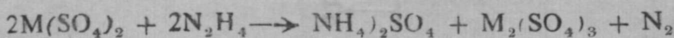
$$2M(SO_4)_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow M_2(SO_4)_3 \downarrow + Na_2SO_4 + Na_2S_4O_6$$



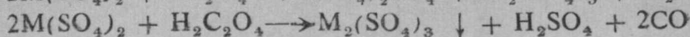
$$2M(SO_4)_2 + H_2O_2 \longrightarrow M_2(SO_4)_3 \downarrow + H_2SO_4 + O_2$$



$$M(NO_3)_4 + 4NaN_3 + 4H_2O \longrightarrow M(OH)_4 \downarrow 4NaNO_3 + 4NH_3$$



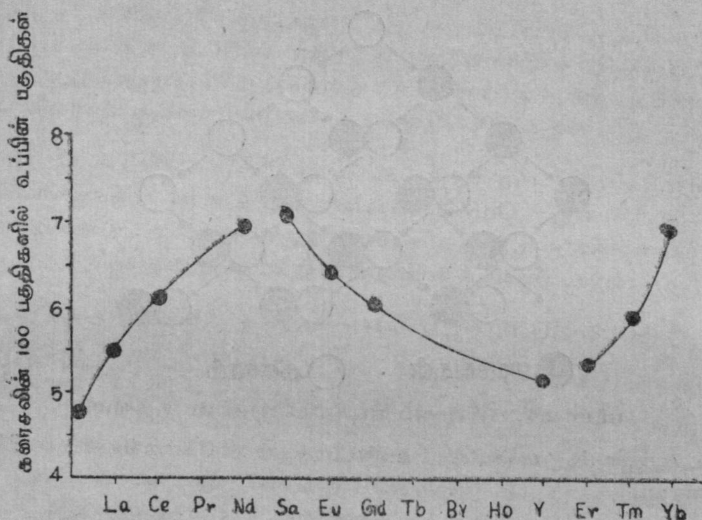
$$2M(SO_4)_2 + 2N_2H_4 \longrightarrow NH_4)_2SO_4 + M_2(SO_4)_3 + N_2$$



$$2M(SO_4)_2 + H_2C_2O_4 \longrightarrow M_2(SO_4)_3 \downarrow + H_2SO_4 + 2CO$$

(2) பின்னப் படிகமாக்குதல் (Fractional Crystallisation): பின்ன படிகமாதலில் செயல் முறைகளை திரும்பத் திரும்ப மேற் கொள்ள வேண்டியது எனினும் கவனமாகச் செயல் முறையைக் கையாளுவதன் மூலம் செயல் முறைகளின் எண்ணிக்கையை குறைந்த பட்சமானமாக ஆக்கலாம். இதனுல் பொருள்களின் இழப்பைத் தவிர்க்கலாம். முடிவில் சிறு அளவுகளில் விளை பொருள்களையும் பெறுவதற்கும் பெரும் அளவுகளில் துவக்கப் பொருள்களை எடுத்துக் கொள்ள வேண்டியுள்ளது. மேலும் பின்னப் படிகமாக்குதலை வெற்றிகரமானதாக்க செயல் முறைகளை விரைவாகக் கையாள வேண்டும், பின்னப் படிக மாக்குதலை அடிப்படையாகக் கொண்ட முறைகளெல்லாம் ஒத்த உப்புக்கள் கலவைப் படிகங்களை அல்லது ஒத்த வடிவுடைய (isomorphous) படிகங்களை உண்டாக்குகின்றன. என்ற உண்மையை அடிப்படையாகக் கொண்டு அமைந்தனவாகும். ஒத்த வடிவுடைய உப்புக்கள் பின்னப் படிகமாக்குதலின்போது அவற்றின் கரைதிறன்களின் வரிசைப்படி பிரிக்கப்படுகின்றன. ஒத்த வடிவுடைமை கொண்டிராத உப்புக்களில் மிகக் குறைந்த கரைதிறனுடைய அல்லது அதிக அளவிலுள்ள கூறினைப் பிரிப்பது பயனுடையதாக உள்ளது. கரைதிறன்களின் அளவிற்கேற்ப அருமண்கள் மூன்று தொகுதிகளாகப் பிரிக்கப்பட்டுள்ளன. புரோமோ-நைட்ரோ பென்ஸீன் சல்ஃபோனேட்டுகளின் கரை திறன்கள் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளன (படம். 63).

பின்னப் படிகமாக்குதலின் தத்துவத்தைக் கீழ்வருமாறு விளக்கலாம்: வேறுபட்ட கரைதிறன்களைக் கொண்ட உப்புக்களின் கலவையினுடைய தெவிட்டிய கரைசலின் $\frac{1}{10}$ பகுதியை ஆவியாக் கினுல் கரை பொருளில் $\frac{1}{10}$ பகுதி படிகமாகிறது. இப் படிகங்கள் கலவையிலுள்ள மிகக் குறைந்த கரைதிறனுடைய உறுப்புகளைக் கொண்டுள்ளன; எளிதில் கரையும் உப்புக்களெல்லாம் மூலக் கரைசலிலிருக்கும், கிடைத்த படிகங்களைப் போதுமான கரைப் பானில் கரைத்து தெவிட்டிய கரைசல் தயாரித்து, இதனை

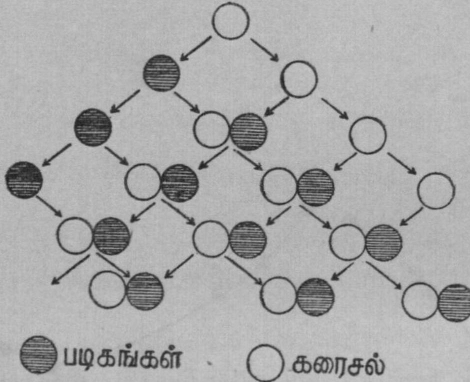


படம். 63.

புரோமோ–நைட்ரோ பென்ஸீன் சல்ஃபோனேட்டுகளின் கரைதிறன்கள்

மீண்டும் பகுதி--ஆவியாக்கினுல் முன்னர் கிடைத்த படிகங்களை விடத் தூய்மை மிக்க புது படிகங்களை உண்டாக்குகின்றன. இரண்டாவதாக உள்ள மூலக் கரைசலை முதல் கரைசலுடன் சேர்த்து பகுதி–ஆவியாக்குதலை மீண்டும் நிகழ்த்தினுல் படிகங்கள் கிடைக்கின்றன. இம் முறையைத் தொடர்ந்து கையாண்டு, ஒவ்வொரு பின்னத்திலும் கிடைக்கும் மூலக் கரைசலை அடுத்த, அதிகமாகக் கரையும் பகுதியுடன் சேர்த்து வந்தால் துவக்கத்தில் எடுத்துக்கொண்ட கலவையை பல்வேறு பின்னங்களாகப் பிரிக்க முடியும்; இவை ஒவ்வொன்றும் அடுத்துள்ள பகுதியிலிருந்து வேறுபடும். கரைதிறன்களின் வேறுபாடுகள் குறைவாக இருப்பின் இவற்றைத் துல்லியமாக பிரிப்பது கடினமாகும். அருமண் கலவைகளுக்கு இதனைப் பயன்படுத்தும்போது ஆயிரக் கணக்கான முறைகள் படிகமாக்குதலை மேற்கொள்ள வேண்டி யுள்ளது (Hopkins, படம் 64).

பின்னப் படிகமாக்குதலின் தத்துவம்: (i) இரட்டை சல்ஃபேட்டுகள் $M_2SO_4 . M_2(SO_4)_3 . 8H_2O$ என்னும் பொது வாய்பாடுடைய இரட்டை சல்ஃபேட்டுகளைப் பிரிப்பதில் எளிய சல்ஃபேட்டுகளின் கரைதிறன்களின் வேறுபாடு பயன்படுகிறது. சீரியா மண்கள் உண்டாக்கும் இவ்வகைச் சேர்மங்கள் எளிதில் கரையமாட்டா;



படம் 64. பின்னப் படிகமாக்குதலின் தத்துவம்

இட்டர்பியம் மண்கள் உண்டாக்கும் சேர்மங்கள் எளிதில் கரையும்.

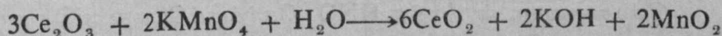
(ii) இரட்டை நைட்ரேட்டுகள்: இரட்டைச் சல்ஃபேட்டுகளை விட இரட்டை நைட்ரேட்டுகளின் பின்னப் படிகமாக்குதல் ஏற்றதாக அமைந்துள்ளது. சீரியம் மண்கள் ஓரிணைதிறன் அல்லது ஈரிணை திறனுடைய உலோகங்களுடன் உண்டாகும் இரட்டை நைட்ரேட்டுகள் $2MNO_3, M(NO_3)_3.nH_2O$ என்னும் பொது வாய்பாடு கொண்ட சேர்மங்களாகும். இவற்றை முழுமையாகப் பிரிப்பதற்கு ஆயிரக்கணக்கான படிகமாக்குதல்களை நிகழ்த்த வேண்டியுள்ளது.

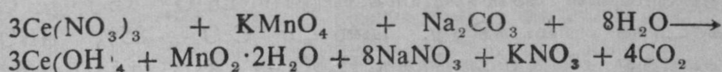
(3) பின்ன ஆக்ஸிஜனேற்றம் (Fractional Oxidation): பின்ன ஆக்ஸிஜனேற்ற முறைகளைக் கையாண்டு சீரியத்தை ஏனைய அருமண் உலோகங்களிலிருந்து பிரிக்க முடியும். இத் தொகுதித் தனிமங்களில் சீரியம் மட்டுமே வீரிய காரத் தன்மையுடைய டிரை-யாக்ஸைடையும், $Ce(OH)_3$, திறன் குறைந்த கார இயல்புள்ள டெட்ரா-ஹைட்ராக்ஸைடையும், $Ce(OH)_4$, உண்டாக்குகிறது இவ்வுண்மையைப் பயன்படுத்தி சீரியத்தை பிரிக்க பல முறைகள் கையாளப்படுகின்றன.

(i) காற்றில் வறுத்தல் (Roasting): அருமண் உலோகங்களின் கார்பனேட்டுகள், நைட்ரேட்டுகள், ஆக்ஸலேட்டுகள் முதலிய உப்புக்களைச் சுட்டெரிக்கும்போது உலோகங்களின் செஸ்க்கியு-ஆக்ஸைடுகள் உண்டாகின்றன; சீரியமும் தோரியமும் மட்டுமே டை-யாக்ஸைடைத் தருகின்றன. இவ் விளை பொருளை நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைக்கும்போது CeO_2 கரைவதில்லை; எனவே இதனை வடிகட்டிப் பிரிக்கலாம்.

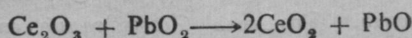
(ii) குளோரினைச் செலுத்துதல்: அருமண் உலோக ஆக்ஸைடுகளின் கலவையை KOH-ல் கரைத்து, குளோரினைச் சில மணி நேரம் செலுத்தினால் சீரியத்தைத் தவிர ஏனைய அருமண் உலோகங்கள் கரையும் குளோரைடுகளாக மாற்றப்படுகின்றன.

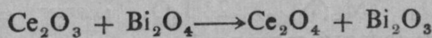
(iii) பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டால் பின்ன ஆக்ஸிஜனேற்றம்: மெர்க்குரிக் ஆக்ஸைடு முன்னிலையில் $KMnO_4$–ஆல் சீரியம்-டை-யாக்ஸைடு ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைகிறது: இவ் வினையைப் பயன்படுத்தி சீரியத்தை அளவறி முறையால் மதிப்பிடலாம்.


$$3Ce_2O_3 + 2KMnO_4 + H_2O \longrightarrow 6CeO_2 + 2KOH + 2MnO_2$$

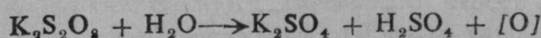

$$3Ce(NO_3)_3 + KMnO_4 + Na_2CO_3 + 8H_2O \longrightarrow 3Ce(OH)_4 + MnO_2\cdot 2H_2O + 8NaNO_3 + KNO_3 + 4CO_2$$

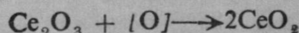
(iv) சீரஸ் உப்புக்களை நைட்ரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் லெட் டை-யாக்ஸைடு அல்லது பிஸ்மத் டெட்ராக்ஸைடு கொண்டு எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடையச் செய்யலாம்:


$$Ce_2O_3 + PbO_2 \longrightarrow 2CeO_2 + PbO$$


$$Ce_2O_3 + Bi_2O_4 \longrightarrow Ce_2O_4 + Bi_2O_3$$

(v) அரு மண் உலோகங்களின் நடுநிலைக் கரைசலைக் கொதிக்க வைத்து, அதனுடன் பொட்டாசியம் அல்லது அம்மோனியம் பெர் சல்ஃபேட்டைச் சேர்த்தால் சீரஸ் உப்புக்கள் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைந்து அகற்றப்படுகின்றன.

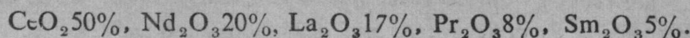

$$K_2S_2O_8 + H_2O \longrightarrow K_2SO_4 + H_2SO_4 + [O]$$


$$Ce_2O_3 + [O] \longrightarrow 2CeO_2$$

12-9. மோனஸைட்டிலிருந்து பிரித்தெடுத்தல்

மோனஸைட்டை அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தில் கரைத்து பாஸ்ஃபாரிக் அமிலமும் மிகுதியான சல்ஃபியூரிக் அமிலமும் அடங்கிய சல்பேட்டுகளைப் பசைபோன்று தயாரித்துக் கொள்ள வேண்டும். இது தண்ணீரில் கரைக்கப்படுகிறது; சல்பேட்டுகள் வெந்நீரில் குறைவாகவே கரையும் இக் கரைசலை ஏற்கெனவே தயாரிக்கப்பட்ட லாந்தனைடு ஆக்ஸைடுகளின் கலவையைக் கொண்டு நடு நிலையாக்கினால் தோரியம், ஸிர்க்கோனியம், டைட்டேனியம் ஆகியவை வீழ்படிவாகின்றன. மூலக் கரைசலுடன் சோடியம் சல்ஃபேட்டைச் சேர்த்தால் இலேசான லாந்தனைடுகள் (La-லிருந்து Sm வரை) இரட்டைச் சல்ஃபேட்டுகளாக அடியில் தங்குகின்றன. குறைந்த அளவிலுள்ள

(4%) கனமான லாந்தனேடுகள் (Gd முதல் Lu வரை) கரைசலின் அடியில் தங்கிவிடும். இரட்டைச் சல்ஃபேட்டுகளின் வீழ்படிவுடன் சூடான NaOH சேர்த்தால் நீரேறிய ஆக்ஸைடுகளின் கலவை கிடைக்கிறது. இதனை Na_2SO_4 அகலும்படி நன்கு கழுவியபின் 100°-ல் உலர்த்த வேண்டும். சீரியம் முழுவதும் CeO_2–ஆக ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைகிறது. இப்பொழுது இதன் அமைப் பாவது:



CeO_2 50%, Nd_2O_3 20%, La_2O_3 17%, Pr_2O_3 8%, Sm_2O_3 5%.

இக்கலவையுடன் நீர்த்த HNO_3 சேர்க்கும்போது அதிக காரத் தன்மையுள்ள செஸ்க்கியூயாக்ஸைடுகள் Ln_2O_3 கரைந்து, CeO_2 கசடாகக் கிடைக்கிறது. பண்பட்ட CeO_2-ஐ 85% HNO_3-ல் கரைத்து, மிகுதியான நீர்த்த H_2SO_4–உடன் சேர்க்கப்படுகிறது; அப்பொழுது சீரியம் சிவப்பு நிறமுள்ள ஹைட்ராக்ஸைடு நைட் ரேட்டாக, $Ce(OH)(NO_3).3H_2O$ வீழ்படிவாகிறது. சீரியத்தை அகற்றிய பின்னர் இலேசான லாந்தனேடுகளைப் பல வழிகளைக் கையாண்டு, முக்கியமாக கரைதிறன் வேறுபாடுகளை அடிப்படை யாகக் கொண்டு, பிரிக்கலாம். இரட்டை மெக்னீஷயம் நைட் ரேட்டுகளை, $2Ln(NO_3)_3\ 3Mg(NO_3)_2.24H_2O$, பின்ன படிக மாக்குதல் மூலம் பிரிப்பது முன்னர் கையாளப்பட்ட முறையாகும். (James, 1908). கனமான லாந்தனேடுகளை மேற்கூறிய இரட்டைச் சல்ஃபேட்டுக் கரைசலிலிருந்து புரோமேட்டுகளின் பின்னப் படிக மாக்குதல் முறையைக் கையாண்டு பிரிக்கலாம். (James, 1908). இரட்டை அம்மோனியம் ஆக்ஸலேட்டுகளைக் கொண்டும் பிரிக்க லாம் (Prandtle, 1938). மோனஸைட், கார்பன் சேர்ந்த கலவை யிலிருந்து நேரடியான குளோரினேற்றம் மூலம் நீரற்ற லாந்தனேடு குளோரைடுகளின் கலவை கிடைக்கிறது. (85% விளைச்சல்) பெரும் பாலான மாசுகள் எளிதில் ஆவியாகி வெளியேறிவிடும்.

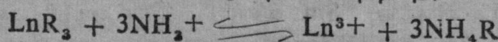
12-10. அயனிப் பரிமாற்றம் மூலம் பிரித்தல்

லாந்தனேடு அயனிகளின் கலவையை ஒரு பரிமாற்று பிசின் மீது செலுத்தும்போது, அணு எண் வரிசைக் கேற்ப அவை உறிஞ்சப் படுகின்றன. நீரேறிய அயனிகளின் ஆரத்துடன் பிசின் மீதான அவற்றின் கவர்ச்சியும் குறைந்து கொண்டே செல்கிறது.



$$3HR + Ln^{3+} \rightleftharpoons 3H^+ + LnR_3$$

ஓர் அம்மோனிய உப்பின் அடர் கரைசலைப் பயன்படுத்தி பிசினிலிருந்து வரிசையாக எதிர் அயனிகளை இடப்பெயர்ச்சி செய்ய மேற்கொண்ட முயற்சி வெற்றி தரவில்லை.



$$LnR_3 + 3NH_4^+ \rightleftharpoons Ln^{3+} + 3NH_4R$$

எனினும் அயனிகளுடன் அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்க வல்ல அமிலத்தைச் சேர்க்கும்போது பிரித்தல் ஓரளவு செம்மை யாக நடைபெறுகிறது. அடுத்துள்ள லாந்தனேடுகளின் சிட்ரேட் தாங்கல் கரைசல்களுக்கும் (citrate buffer solutions), அம்பெர்லைட் IR-1 பிசினுக்கும் இடையேயுள்ள பங்கீட்டு குணகங்கள் (distribution coefficients) ஒன்றிலிருந்து மற்றொன்று 2 என்ற குணகத்தால் மாறுபடுகின்றன. உருவிளக்கம் (elution) செய்யப் பயன்படும் உருவிளக்கிகளின் (eluants) அடர்வு குறைவாகவும் PH அதிகமாக வும் இருக்கும்போது அவை மிக்க திறன் நிறைவுடையவை எனக் காட்டப்பட்டுள்ளது (Spedding, 1948). ஒரு எதிர் அயனிப் பிசினைப் பயன்படுத்தி இலேசான தனிமங்கள் உறிஞ்சப்பட்டன; பிறகு சிட்ரிக் அமிலந்தின் 0·1% கரைசலுடன் அம்மோனி யாவைக் கலந்து PH-6 உள்ள தாங்கல் கரைசலாக்கி, அக்கரை சலைக் கொண்டு லாந்தனேடுகள் இடப் பெயர்ச்சி செய்யப்பட்டன. உருவிளக்கப்பட்ட பொருளை (eluate) 40 அல்லது 50 லிட்டர் பகுதி களாகச் சேகரிக்க வேண்டும். அதில் லிட்டருக்கு 0·4 கிராம் வீதம் லாந்தனேன் ஆக்ஸைடுகள், Ln_2O_3 அடங்கியுள்ளன; ஒவ்வொரு தனிமத்திலும் 80% அளவு தூய நிலையில் கிடைக்கப் பெறுகிறது. இத்தனிமங்கள் பத்தி வழியே செலுத்திப் பிரிக்கப்படும்போது அணு எண்ணிற்குத் தலைகீழான வரிசையில் இடப்பெயர்ச்சி அடைகின்றன.

எத்திலீன்-டை-அம்மீன் டெட்ரா-அசெட்டேட் (EDTA) சிட்ரிக் அமிலத்தைவிடச் சிறந்த அணைவு வினைப்பொருள் (comploxing agent) எனத் தெரியவந்தது. (EDTA) அணைவுச் சேர்மங்களின் பின்னப் படிகமாக்குதல் மூலம் லாந்தனேடுகளைப் நன்கு பிரிக்க முடிந்தது. (Marsh 1950). இம்முறையுடன் அயனிப் பரிமாற்ற உத்தியையும் இணைத்து மேம்பாடுறச் செய்தனர் (Vickery, 1952).

12-11 கரைப்பானைக் கொண்டு பிரித்தெடுத்தல்

மண்ணெண்ணெயிலுள்ள டிரை–பியூட்டைல் பாஸ்ஃபேட் கரைசலை லாந்தனேடுகளின் (நைட்ரிக்) அமிலக் கரைசலுக்கு முரணோட்டமாகச் (Counter flow) செலுத்திப் பிரிப்பது அண்மைக் கால முறையாகும். ஒரு தனிமத்திலிருந்து மற்றொரு தனிமத் திற்குள்ள பிரித்தெடுக்கும் குணகத்தின் (extration Coefficient) வேறுபாடு ஏறத் தாழ ஒரே அளவினதாக உள்ளது. இம்முறை யில் 95% தூய நிலையில் Gd_2O_3 கிலோகிராம் அளவுகளில் பிரித்தெடுக்கப் பட்டுள்ளது. (Kappel mann, Topp 1953)

12-12. உலோகங்கள்

La, Ce, Pr, Nd, Gd ஆகிய இலேசான லாந்தனைடுகளை அவற்றின் டிரை-குளோரைடுகளை 1000°-ல் கால்சியத்தைக் கொண்டு ஒடுக்கித் தயாரிக்கலாம். Tb, Dy, Ho, Er, Tm ஆகியவற்றின் குளோரைடுகள் எளிதில் ஆவியாகும் தன்மையுடையனவாதலால் அவற்றின் டிரை-ஃபுளூரைடுகள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. PmF_3-ஐ லித்தியம் கொண்டு ஒடுக்குதல் மூலம் புரோமித்தியத்தைத் தயாரிக்கலாம். Eu, Sm, Yb. ஆகியவற்றின் டிரை-குளோரைடுகளைக் கால்சியத்தைக் கொண்டு ஒடுக்கினால் அவற்றின் டை-குளோரைடுகள் மட்டுமே கிடைக்கின்றன. (இவை ஓரளவு நிலையான + 2 நிலையைக் கொண்ட தனிமங்களாகும்.) இவ்வுலோகங்களை அவற்றின் செஸ்க்யூ-ஆக்ஸைடுகளை M_2O_3, உயர் வெப்ப நிலைகளில் லாந்தனத்தினால் ஒடுக்கித் தயாரிக்கலாம்.

வெப்பந் தாங்க வல்ல உள்வரிப் பூச்சுடைய (refractory lining) மூசையில் நீரற்ற குளோரைடைக் கால்சியத்துடன் ஒடுக்குவதன் மூலம் அதிக அளவுகளில் La, Ce ஆகியனவும் குறைந்த அளவுகளில் Pr, Nd ஆகியனவும் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன (Spedding, 1952). இம் முறையில் வினையைத் துவக்குவதற்குச் சிறிது அயோடின் சேர்க்கப்படுகிறது. இதே போன்று டான்ட்டலத்தினாலான மூசையைப் பயன்படுத்தி கடோலினியம் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது.

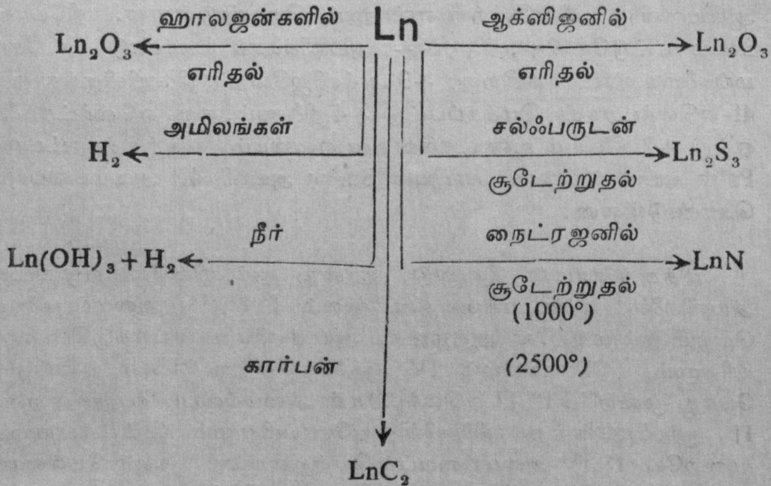
இவ்வுலோகங்கள் வெள்ளி போன்ற வெண்ணிறமுடையவை. வினைத்திறம் மிக்கவை; காற்றில் எளிதாக மங்கலாகி விடுகின்றன. தொடரின் துவக்கத்திலுள்ள La, Ce ஆகியவை டின்னைப் போல மென்மையானவை; அணு எண் அதிகரிப்பிற்கேற்ப கடினத் தன்மை அதிகரிக்கிறது: Sm எஃகினை யொத்த கடினத் தன்மை உடையது. முதல் நான்கு உலோகங்களின் உருகு நிலைகள் 815-930° அளவில் உள்ளன; ஆனால் சமேரியம், Sm சுமார் 1350°-ல் உருகுகிறது. லாந்தனைடுகள் உண்மையான உலோகங்களுக்குரிய h.c.p, b.c.c, f c.c., ஆகிய படிகக் கூட்டமைப்பு கொண்டுள்ளன. இவை சிறந்த வெப்ப, மின் கடத்திகளாகும்.

(1) லாந்தனைடுகளெல்லாம், காற்றில் எரிந்து செஸ்க்யூ-ஆக்ஸைடுகளைத் தருகின்றன; சீரியம் மட்டும் CeO_2-ஐக் கொடுக்கிறது. இட்ரியம் 1000°-வரையில் காற்றின் வினைக்கு உட்படுவதில்லை; அதன் மீது ஆக்ஸைடு பூச்சு படிந்து காப்பாக அமைவதே இதற்கு காரணமாகும்.

(2) இவ்வுலோகங்கள் ஹைட்ரஜனுடன் வெப்பம் உமிழ் வினைக்கு ஆளாகின்றன. இவ்வினையைத் துவக்குவதற்கு 300–400°க்கு சூடேற்றுதல் தேவைப்படுகிறது. வினைவாகக் கிடைக்கும் MH_2, MH_3 ஆகியவை வெப்பத்தினுல் (900° வரையிலும் கூட) சிதைவடைவதில்லை. MH_2 வகையைச் சேர்ந்த ஹைட்ரைடுகள் ஃபுளூரைட் அமைப்பு கொண்டவை; இவற்றை இடைச் செருகல் சேர்மங்கள் என்பதைவிட அயனிச் சேர்மங்கள் என்று கூறுவதே பொருந்தும். இவை ஆக்ஸிஜன், நீர் ஆகியவற்றுடன் எளிதில் வினைபுரியும்; சுமார் 800°-ல் அம்மோனியாவுடன் செயல்பட்டு நைட்ரைடுகளைத் தருகின்றன.

(3) உயர்வெப்ப நிலைகளில் இவ்வுலோகங்கள் கார்பன், ஹைட்ரஜன், சிலிக்கன், பாஸ்ஃபரஸ், சல்ஃபர், ஹாலஜன்கள், மற்ற அலோகங்கள் ஆகியவற்றுடனும் எளிதில் வினைபுரிகின்றன.

(4) இவையெல்லாம் நீரில் நேரடியாக வினைபுரிகின்றன; குளிர்ந்த நிலையில் மெதுவாகவும், சூடேற்றப்படும்போது விரைவாகவும் வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜனை வெளியேற்றுகின்றன.



லாந்தனைடுகளின் வேதியியல்

12-13. ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள்

லாந்தனைடு அணுக்கள், அயனிகள் ஆகியவற்றின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புகள் துவக்கத்திலுள்ள அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளன. ஆனல் இவற்றின் எலெக்ட்ரானிக் (நிற) நிரல்கள்

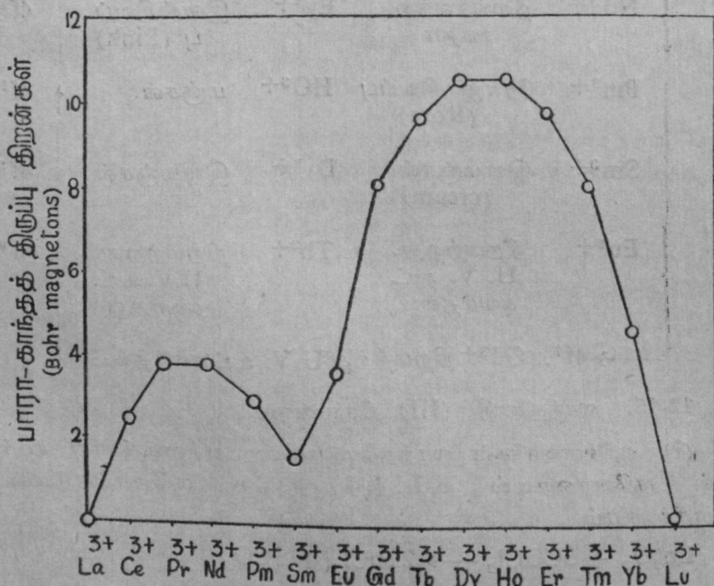
சிக்கல் நிறைந்தவையாகக் காணப்படுவதால், கொடுக்கப் பட்டுள்ள எலெக்ட்ரான் அமைப்புகள் முற்றிலும் முடிவானவை என அறுதியிட்டுக் கூற இயலாது. எல்லா லாந்தனைடுகளும் M^{3+} அயனிகளை உண்டாக்குகின்றன. பல லாந்தனைடுகள் மற்ற ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளிலும் தோன்றுகின்றன; எனினும் இவை குறைந்த நிலைத்தன்மையுடையவை. 4f-ஷெல்களில் முற்றிலும் காலியாகவுள்ள, பாதி நிரம்பிய (half-filled) முழுவதும் நிரம்பிய ஷெல்கள் குறிப்பிடத்தக்க நிலைத் தன்மையுடன் விளங்குகின்றன. லாந்தனம் M^{3+} அயனியை மட்டுமே தருகிறது; மூன்று எலெக்ட் ரான்கள் அகற்றப்படும்போது நிலையான மந்த-வாயு அமைப்பு [Xe] உண்டாவதே இதற்குக் காரணமாகும். Gd, Lu ஆகிய இரண்டும் முறையே $4f^7$, $4f^{14}$ அமைப்பினைப் பெற்றுள்ளமையால் மூன்று நேர்மின்னேற்றமுடைய அயனிகளை மட்டுமே உண்டாக்கு கின்றன. La, Gd, Lu ஆகியவற்றில் மூன்றிற்கு குறைந்த எலெக்ட் ரான்களின் நீக்கம் நிகழ்வதில்லை; M^{2+} அல்லது M^{+} அயனிகள் M^{3+} அயனிகளைவிடப் பெரிதாக இருக்கும் என்பதே இதற்குக் காரணம். மீதியுள்ள லாந்தனைடுகளில் Ce, Pr, Nd, Tb, Dy ஆகியவை +4 மின்னேற்ற எண்ணும் Nd, Sm, Eu, Tm, Yb ஆகியவை +2 மின்னேற்ற எண்ணும் கொண்டுள்ளன. நியோடி மியம் மட்டுமே 2+, 3+, 4+ அயனிகளைக் கொண்டுள்ள சேர் மங்களை உண்டாக்குகிறது; +3 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையிலிருந்து ஒரு 4f-எலெக்ட்ரான் இழக்கப்பட்டு +4 நிலையும், ஒரு எலெக்ட்ரானை ஏற்று +2 நிலையும் உண்டாகின்றன எனலாம். எடுத்துக்காட்டாக Pr^{4+} அயனி $4f^1$ அமைப்பையும் Sm^{2+} அயனி $4f^6$ அமைப்பையும் கொண்டுள்ளன.

மிக்க நிலையான இரண்டு, நான்கு நேர் மின்னேற்றமுடைய அயனிகளை உண்டாக்குவதன் மூலம் f^0, f^7, f^{14} அமைப்புகளைப் பெறும் தனிமங்களே அத்தகைய அயனிகளை உண்டாக்குகின்றன. சீரியமும், டெர்பியமும் IV ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையை எய்தும் போது முறையே f^0, f^7 எலெக்ட்ரான் அமைப்பைப் பெறுகின்றன. II ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையில் யுரோப்பியமும் இட்டர்பியமும் முறையே f^7, f^{14}-அமைப்பைப் பெற்றுள்ளன. இவையெல்லாம் லாந்தனைடுகளின் III ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையைத் தவிர மற்ற நிலைகளை உண்டாக்குவதில் f^0, f^7, f^{14} எலெக்ட்ரான் அமைப்பு களின் சிறப்பான நிலைத்தன்மையை (Special Stability) புலப் படுத்துகின்றன எனலாம். எனினும் சமேரியமும் தூலியமும் f^6 அமைப்புடைய M^{2+} அயனியை உண்டாக்குகின்றன. M^{+} அயனியைத் தருவதில்லை. இதே போன்று பிரசோடிமியமும், நியோடிமியமும் f^1, f^2 எலெக்ட்ரான் அமைப்பு கொண்ட M^{4+}

அயனிகளைத் தருகின்றன. ஐந்திணைதிறன் அல்லது ஆறிணைதிறன் சேர்மங்களை உண்டாக்குவதில்லை. எனினும் Sm^{II}, Tm^{II}, Pr^{IV}, Nd^{IV} நிலைகள் மிகவும் நிலையற்றவை. ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளின் நிலைத்தன்மையை நிர்ணயிப்பதில் f^0, f^7, f^{14} எலெக்ட்ரான் அமைப்புக்களின் சிறப்பான நிலைத்தன்மை மட்டுமின்றி வெப்ப விசையியல் (thermo dynamics) வேதி வினை வேகயியல் (Kinetics) ஆகிய காரணக் கூறுகளும் முக்கிய பங்கு பெறுகின்றன.

12-14. அயனிகளின் பண்புகள்

எல்லா லாந்தனைடுகளும் Ln^{III} சேர்மங்களை உண்டாக்குகின்றன. +3 அல்லாத மற்ற மின்னேற்றங்களைக் கொண்ட அயனிகளும் அணைவுச் சேர்மங்களும் பொதுப்படையாயிராதனவாகும். La^{3+}, Lu^{3+} ஆகியவை புறஊதா, கண்ணுறும், அகச்சிவப்பு பகுதிகளில் உட்சுவர் பட்டைக் கோடுகளை உண்டாக்குவதில்லை; ஏனையவை பட்டைக் கோடுகளைக் காட்டுகின்றன. மற்ற இடைநிலை உலோக அயனிகள் தரும் பட்டைக் கோடுகளைவிட இவை குறுகலானவை. 4f-ஷெல்லினுள் நிகழும் கிளர்வுறுதலால் உண்டாகும் ஆற்றல் மாற்றங்களே இவற்றுடன் தொடர்புடையன எனலாம். 4f மட்டத்தில் n எலெக்ட்ரான்களை உடைய ஒரு



படம் 65. Ln^{3+} அயனிகளின் பாரா–காந்தத் திருப்பு திறன்கள்

அயனியும் (14-n) எலெக்ட்ரான்களை உடைய அயனியும் ஒத்த உட்கவர் (நிற) நிரலைக் கொண்டுள்ளன. ஆனால் $Nd^{3+}(4f^3)$, $Er^{3+}(4f^{11})$ மற்றும் $Pm^{3+}(4f^4)$ $HO^{3+}(4f^{10})$ ஆகிய இணைகள் (pairs) இதற்கு முரணாக உள்ளது.

$4f^0$ வகையைச் சேர்ந்த La^{3+}, Ce^{4+} மற்றும் $4f^{14}$ வகையைச் சேர்ந்த Yb^{2+}, Lu^{3+} ஆகியவை தவிர மற்ற லாந்தனைடு அயனிகள் எல்லாம் பாரா-காந்த இயல்புடையவை (para magnetic) ஒத்த எலெக்ட்ரான் அமைப்புடைய அயனிகளின் (iso electronic ions) திருப்பு திறன்கள் ஒத்துள்ளன (எ-டு: Eu^{2+}, Gd^{3+}, Tb^{4+}-எல்லாம் $4f^7$ எலெக்ட்ரான் அமைப்பு கொண்டவை).

மூன்று நேர்மின்னேற்றம் கொண்ட லாந்தனைடு அயனிகளின் நிறங்கள் கீழுள்ள அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளன:

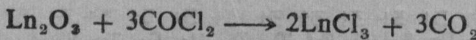
லாந்தனைடு 3+ அயனிகளின் நிறங்கள்

$4f^1$	Ce^{3+}	நிறமற்றது	Yb^{3+}	நிறமற்றது	$4f^{13}$
$4f^2$	Pr^{3+}	பச்சை	Tm^{3+}	பச்சை	$4f^{12}$
$4f^3$	Nd^{3+}	நீலங்கலந்த ஊதா	Ey^{3+}	இளஞ்சிவப்பு (Pink)	$4f^{11}$
$4f^4$	Pm^{3+}	ரோஜா சிவப்பு (Rose)	HO^{3+}	மஞ்சள்	$4f^{10}$
$4f^5$	Sm^{3+}	இளமஞ்சள் (cream)	Dy^{3+}	இளமஞ்சள்	$4f^9$
$4f^6$	Eu^{3+}	நிறமற்றது. U. V. உட்கவர்தல்	Tb^{3+}	நிறமற்றது U.V. உட்கவர்தல்	$4f^8$

→ $4f^7$ ... Gd^{3+} நிறமற்றது U.V. உட்கவர்தல்

12-15. லாந்தனைடு (III) சேர்மங்கள்

(i) குளோரைடுகள் லாந்தனைடுகளின் ஆக்ஸைடுகளை கார்பனைல் குளோரைடில் சூடேற்றி நீரற்ற குளோரைடுகளைத் தயாரிக்கலாம்.



$$Ln_2O_3 + 3COCl_2 \longrightarrow 2LnCl_3 + 3CO_2$$

இக் குளோரைடுகள் எளிதில் ஆவியாகாதவை; பொதுவாக நீர்க்கும் இயல்புடையவை. இவை எளிதில் நீரில் கரையும் ஆல்கா

ஹாலில் சுமாராகக் கரையும். இவை ஆறு அல்லது ஏழு நீர் மூலக் கூறுகளுடைய படிக நீரேற்றிகளை உண்டாக்குகின்றன (எ-டு : $NdCl_3\ 6H_2O$; $LaCl_3 \cdot 7H_2O$) காற்றில் இவற்றைச் சூடேற்றினால் ஆக்ஸி குளோரைடு, LnOCl, உண்டாகிறது.

(ii) ஆக்ஸைடுகள் : Ln^{III} கரைசல்களுடன் NaOH-ஐச் சேர்த்தால் ஹைட்ராக்ஸைடுகள் வீழ்படிவாகின்றன; இவை மிகுதியான NaOH-ல் கரைவதில்லை. ஹைட்ராக்ஸைடுகளை காற்றில் சூடேற்றும்போது செஸ்க்கியூ-ஆக்ஸைடுகளாக Ln_2O_3, மாற்றப்படுகின்றன. லாந்தனம் ஆக்ஸைடு ஒரு வீரிய உப்பு மூல மாகும்; இதனை நீருடன் கலக்கும்போது CaO-ஐப் போல நீற்று விடுகிறது (Slakes); பின்னர் CO_2-ஐ உறிஞ்சும் இயல்புடையதா கிறது. மற்றத் தனிமங்களுடைய ஆக்ஸைடுகள், Ln^{3+} அயனியின் அளவு குறைவதற்கேற்ப, படிப்படியாக காரத்தன்மையில் குறைந்து கொண்டே செல்லும். லாந்தனைடு ஆக்ஸைடுகள் உயர்ந்த உருவாதல் வெப்பம் கொண்டவை.

ஆக்ஸைடு	La_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Sm_2O_3
கி. கலோரி	458	444	442	430

எனவே இவ்வுலோகங்கள் சிறந்த ஒடுக்கிகளாகச் செயல் படுகின்றன ; இப்பண்பில் இவற்றை காரமண் உலோகங்கள், அலுமினியம் ஆகியவற்றுடன் ஒப்பிடலாம்.

(iii) கார்பனேட்டுகள்: Ln^{III} கரைசல்களிலிருந்து $NaHCO_3$-ஐக் கொண்டு லாந்தனைடுகளின் இயல்பான கார்பனேட்டுகளை வீழ்படிவால் பெறலாம்; இவ்வகையில் லாந்தனைடுகள் மெக்னீஷியத்தை ஒத்துள்ளன. கார்பனேட்டுகள் கார உலோக கார்பனேட் கரைசல்களில் கரையும்; $K_2CO_3 \cdot Ce_2(CO)_3 \cdot 3H_2O$ போன்ற சேர்மங்கள் படிகங்களாகக் கிடைக்கின்றன.

(iv) நைட்ரேட்டுகள்: நைட்ரேட்டுகள் நீரில் நன்கு கரையும் மெக்னீஷியத்துடன் இரட்டை நைட்ரேட்டுகளை உண்டாக்கு கின்றன. எ-டு $Mg(NO_3)_2 \cdot 2Ln(NO_3)_3 \cdot 24H_2O$. இவ்வுப்புக் களின் கரைதிறன்கள் மூலக்கூறு எடை எண்ணிற்கேற்ப அதிகரித்துக்கொண்டே செல்லும்.

(v) சல்ஃபேட்டுகள்: லாந்தனைடுகளின் சல்ஃபேட்டுகள் படிகாரங்களை (ஆலங்களைத்)த் தருவதில்லை. Al^{3+} போன்ற சிறு அயனிகளை (ஆரம் 0·50Å)ச் சூழ்ந்து எண்முகி வடிவில் ஆறு H_2O மூலக்கூறுகள் இருக்க முடியும்; ஆனால் லாந்தனைடு அயனிகள் அளவில் பெரியனவாகையால் (ஆரம் > 0·85 Å) நீர் மூலக்கூறுகள் ஒருங்கிணைவதில்லை. எனினும் பல இரட்டைச் சல்ஃபேட்டுகள் $(NH_4)_2SO_4 \cdot Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ காணப்படுகின்றன.

லாந்தனைடு சேர்மங்களின் கரைதிறன்கள் II-A துணைத் தொகுதி உலோகச் சேர்மங்களின் கரைதிறன்களை பெரிதும் ஒத்துள்ளன.

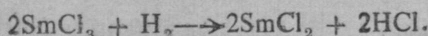
கரையும் சேர்மங்கள்: $LnCl_3, LnBr_3, LnI_3, Ln(ClO_4)_3, Ln\overline{AC}_3$

கரையாத சேர்மங்கள்: $Ln_2O_3, Ln(OH)_3. Ln_2(\overline{Ox})_3, Ln_2(CO_3)_3 LnPO_4, LnF_3$

மாறும் கரைதிறனுடையது: $Ln_2(SO_4)_3$.

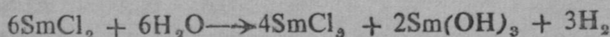
12-16. லாந்தனைடு (II), லாந்தனைடு (IV) சேர்மங்கள்

இரு நேர்மின்னேற்ற நிலை (Bipositive State) சமேரியம், யுரோப்பியம், இட்டர்பியம், (Sm, Eu, Yb) ஆகியவை 2+ அயனிகளைத் தருகின்றன. உலோகங்களின் டிரை-குளோரைடுகளை ஹைட்ரஜனைக் கொண்டு ஒடுக்கி இச் சேர்மங்களைத் தயாரிக்கலாம்.



$$2SmCl_3 + H_2 \longrightarrow 2SmCl_2 + 2HCl.$$

Eu^{3+} கரைசல்களை ஸிங்க்-ரசக்கலவையைக் கொண்டு ஒடுக்கி விடலாம், Yb^{3+} மின்னொடுக்க (electrolytic reduction) முறையால் ஒடுக்கலாம்; ஆனால் $SmCl_2$ நீரைச் சிதைவுறச் செய்வதால் Sm^{3+}-ஐ இம்முறையால் ஒடுக்குதல் இயலாது.



$$6SmCl_2 + 6H_2O \longrightarrow 4SmCl_3 + 2Sm(OH)_3 + 3H_2$$

அண்மையில் நியோடிமியத்தையும் +2 நிலையில் தயாரிக்கப் பட்டுள்ளது. நீரற்ற $NdCl_3$-ஐ-Nd உலோகத்தைக் கொண்டு ஒடுக்கினால் கறும்பச்சை நிற $NdCl_2$ கிடைக்கிறது. கறுஞ்சிவப்பு நிறமுடைய அயோடைடும் NdI_2, தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது.

நான்கு நேர் மின்னேற்ற நிலை (Quadri Positive State) லாந்தனேன் La^{3+} அயனிகள் (Ce^{3+} நீங்கலாக) நீரியக் கரைசல்களில் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தை தடுத்துவிடும். Ce^{4+} / Ce^{3+} இணையின் திட்ட ஏற்ற-ஒடுக்க மின்னழுத்தம் (Standard redox Potential.) கரைசலிலுள்ள நேர் அயனியின் இயல்பிற்கேற்ப மாறுபடுகிறது.

வெவ்வேறு நீர்மக் கூறுகளில் திட்ட ஏற்ற-ஒடுக்க மின்னழுத்தங்கள்

கலவை நீர்மக்கூறு (Medium)	E°h Ce^{4+}/Ce^{3+}
HCl	+ 1·28 V
HNO_3	+ 1·61 V
$HClO_4$	+ 1·70 V

இவைகளிலிருந்து எளிய Ce^{4+} அயனி நீரியக் கரைசல்களில் இருப்பதில்லை என அறிகிறோம். இதன் நீரேற்றத்திலுள்ள வேறுபாடுகள் மட்டுமே ஏற்ற-ஒடுக்க மின்னழுத்தத்திலுள்ள பெரும் மாறுபாடுகளை உண்டாக்கி விட முடியாது. இவ் வயனியின் குறிப்பிடத்தக்க மின்னேற்றத்தாலும் சுமாரான அளவினாலும் (ஆரம் 0·92 Å) கணிசமான (appreciable) முனைவுகொள் ஆற்றலைப் பெற்றுள்ளது; பொருத்தமான நேர் அயனிகளுடன் நான்கு அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குகிறது.

பிரசோடியம், டெர்பியம் ஆகியனவும் 4+ அயனிகளை உண்டாக்குகின்றன. ஆனால் உலர்முறைகளால் தயாரிக்கப்பட்ட திண்மங்களில் மட்டுமே காணப்படுகின்றன. இவ்வுலோகங்களின் நைட்ரேட்டுகள், கார்பனேட்டுகள் அல்லது ஹைட்ராக்ஸைடுகள் காற்றில் சூடேற்றப்படும்போது Pr_6O_{11}, Tb_4O_7 ஆகியவை முடிவில் விளைபொருட்களாகக் கிடைக்கின்றன. ஆனால் சீரியத்தின் மேற்கூறிய சேர்மங்கள் CeO_2-ஐத் தருகின்றன. Pr_6O_{11}-ஐ 300°-ல் 50 ஆக்ஸிஜன் அழுத்தத்தில் சூடேற்றி தூய PrO_2,- ஐத் தயாரிக்கலாம் (Mc Cullough, 1950). PrO_2, CeO_2 ஆகிய இரண்டும் ஃபுளூரைட் படிகக் கூட்டமைப்பு (defect lattice) உடையது; இதில் PrO_2-விலுள்ள ஆக்ஸிஜன் இடங்களில் 1/12 பாகம் காலியாக இருக்கும். இவ்வகைக் குறைபாடு கூட்டமைப்புகள் கறுநிறத்

துடன் உள்ளன; Pr_6O_{11} கறுப்பு நிறமானது; Tb_4O_7 பழுப்பு நிறமுடையது.

பிரசோடிமியம், நியோடிமியம் ஆகியவற்றின் ஆக்ஸைடுகளை-Pr_6O_{11}, PrO_2, Pr_2O_3, Nd_2O_3, ClF_3-உடன் செயல்படுத்தி இவற்றின் டெட்ரா-ஃபுளூரைடுகளைத் தயாரிக்க முயன்றனர் (Spedding, 1952); ஆனால் டிரை-ஃபுளூரைடுகள் மட்டுமே கிடைத்தன. உலோகங்கள் ஃபுளூரைடு சேர்மங்களில் தங்களது மிக உயர்ந்த மின்னேற்றத்தை வெளிப்படுத்தும் என்ற பொது விதிக்கு இது விலக்கு எனலாம்.

12-17. அணைவுச் சேர்மங்கள்

லாந்தனைடு அயனிகள் அதிக மின்னேற்றமுடையவை ஆயினும் அளவில் பெரியனவாதலால் மின்முனைவு உண்டாக்குதல் (Polarisation) இயலாது; எனவே ஒருசில அணைவுச் சேர்மங்களே கிடைத்துள்ளன. β-டை கீட்டோன்கள் ஆக்ஸைன் E. D. T. A. அமிலம் ஆகியவற்றுடன் கொடுக்கிணைப்புச் சேர்மங்களைத் தயாரிக்கலாம். மூன்று வகையான எத்திலீன் டை-அமீன் டெட்ரா-அசெட்டிக் அமில அணைவுச் சேர்மங்கள் உள்ளன.

(i) HLn (edta)

(ii) Ln_4 (edta)

(iii) NaLn (edta)

முதல் இரண்டு வகைகளையும் லாந்தனைடு ஆக்ஸைடுகளை அமிலத்துடன் செயல்படுத்தித் தயாரிக்கலாம். இவற்றின் வாய்பாடுகளாவன: (Moeller, Moss, Marshall)

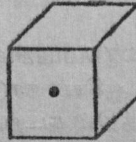
H[Ln (edta)]. xH_2O-வீரிய அமிலங்கள்

Ln[Ln (edta) $]_3$. yH_2O-உப்புக்கள்

NaOH-ஐச் சேர்க்கும்போது Na[Ln(edta)]. $3H_2O$ கிடைக்கிறது. [Ln (edta)]− அயனியில் எத்திலீன் டை அம்மீன் டெட்ரா அசெட்டேட் ஐந்து ஒருங்கிணைதல் இடங்களை மட்டுமே வகிக்கிறது எனவும், ஒரு அணைவுறாத-COO−தொகுதி உள்ளது எனவும் சான்றுகள் தெரிவிக்கின்றன.

12-(a). சீரியம்

(Cerium)

அணு எண்	**58**		*140.13*	அணு எடை எண்
அடர்த்தி கி./மி.லி.	*6·78*		**4,3**	ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை
உருகுநிலை, -°C	*715*	**Ce** சீரியம்	*1·1*	எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
கொதி நிலை, -°C	*3468*		*6·91*	அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	$[Xc]4f^2.5d^0.6s^2$	 f.c·c		படிக அணிக் கோவை

12-18. வரலாறு

ஏறத்தாழ *1800*-ம் ஆண்டில் எட்ரியா (Yttria), சீரியா (Ceria) என்ற இரண்டு சிக்கலான ஆக்ஸைடு கலவைகள் ஸ்வீடன் நாட்டில் அரிதாகக் கிடைத்த சில கனிமங்களிலிருந்து கண்டுபிடிக்கப்பட்டன. இவை அருமண்கள் (Rare earths) என அழைக்கப்பட்டன. *1803*-ம் ஆண்டில் கிளாப்ரோத் (Klaproth) என்பவர் சீரைட் (Cerite) என்ற கனிமத்திலிருந்து சீரியாவைக் கண்டு பிடித்தார். இது எட்ரியாவைப் போல அம்மோனியம் கார்பனேட்டில் கரைவதில்லை; இது எரிக்கப்பட்டபோது பழுப்பு நிறமுடையதாக இருந்தது. அப்பொழுதுதான் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட

'சீரஸ்' (Ceres) என்ற கிரகத்தின் பெயரால் 'சீரியா' என்று அழைக்கப்பட்ட கனிமத்தில் தோன்றுவதால் இத்தனிமம் 'சீரியம்' எனப் பெயர் பெற்றது.

அருமண் உலோகங்களில் முக்கியமானது சீரியம் ஆகும். அருமண் உலோகங்கள் என்பவை பொதுவாக மூவிணை திறன் கொண்டவை; கனிம அமிலங்களில் கரையாத ஆக்ஸலேட்டுகளைக் கொடுப்பவை. இவற்றின் சேர்மங்களெல்லாம் ஒத்த பௌதிக, வேதிப்பண்புகளைக் கொண்டுள்ளன என்பது இவற்றின் சிறப்பாகும்; இவற்றின் உப்புக்களின் கரை-திறன், ஆக்ஸைடுகளின் காரத்தன்மை ஆகியவற்றில் மட்டுமே இவை வேறுபடுகின்றன. அருமண் உலோகங்களுடன் சீரியமும் சேர்க்கப்பட்டிருந்த போதிலும் இது அதிக அளவில் கிடைப்பதாலும், தோரியத்தை ஒத்திருப்பதாலும் இதைப் பற்றி தனியே காண்போம்.

12-19. தோற்றம் (கனிப்பொருளியல்)

அருமண் உலோகங்கள் பூமியின் மேலோட்டிலுள்ள தழற் பாறைகளில் $1 \cdot 0 \times_{10}{}^{-2}$ % உள்ளன. சீரியம் ஏனைய அருமண் தனிமங்களுடன் இணைந்தே காணப்படுகிறது. சீரியத்தின் முக்கியமான தாதுக்களாவன.

(1) சீரைட், (Cerite) ... ($CePO_4$, $LaPO_4$)-Ce-ன் கார சலிக்கேட் Ce_2O_3-27%, SiO_2-16% உள்ளன. இது ஸ்வீடன் நாட்டில் காணக் கிடைக்கிறது.

(2) மோனசைட், (Monazite)-$CepO_4$. இது கனடா, சிலோன், நைஜீரியா ஆகிய நாடுகளில் காணப்படுகிறது. நம் நாட்டில் கேரள மாநிலத்தின் கடற்கரை மணலிலும் கிடைக்கிறது. பகுப்பாய்வுகளின்படி நம்நாட்டில் கிடைக்கும் மோனஸைட் மணலின் தோராய அமைப்பாவது:

$$CeO_2 = 45\%;\ ThO_2 = 10\%;\ La_2O_3,\ Oi_2O_3,\ etc = 45\%$$

$$Fe_2O_3,\ Al_2O_3,\ CaO,\ SiO_2 = 2\text{-}3\%.P_2O_5 = 30\text{—}40\%$$

(3) யூக்ஸினைட் (Euxenite) $(Y, Er, Ce)_2\ (TiN_6)_4Fe\ (OH)O_{16}$.

12-20 பிரித்தெடுத்தல்

மோனஸைட் மணலை முதலில் காந்த முறையில் அடர்விக்க வேண்டும். இம்முறை தோரியத்தில் விளக்கமாக தரப்பட்டுள்ளது. மோனஸைட் மணலிலிருந்து தோரியத்தைப் பிரித்தெடுப்பதில் நான்கு படிநிலைகள் உள்ளன:

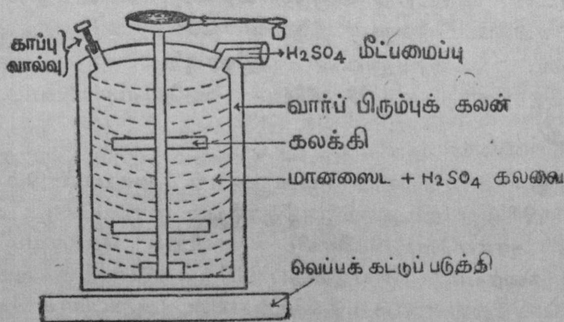
(i) தாதுவைப் பிளத்தல் (Opening of the ore)

(ii) தோரியத்தைப் பிரித்தெடுத்தல் (Separation of Thorium)

(iii) அருமண்களைத் தனியே பிரித்தல் (Isolation of rare earths)

(iv) அருமண்களிலிருந்து சீரியத்தைப் பிரித்தெடுப்பது (Separation of Ce from rare earths)

தாதுவைப் பிளத்தல்: மோனஸைட் தாதுவுடன் தேவையான அளவு அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்து இரும்புப் பாத்திரத்தில் 210°-க்கு சூடேற்ற வேண்டும். இப்பாத்திரம் வார்ப்பிரும்பு மூடிகளுடனும் கலக்கிகளுடனும் பொருத்தப்பட்டுள்ளது. சல்ஃபியூரிக் அமிலப் புகைகளை வெளியே இழுத்துக் கொள்வதற்கும் பாத்திரத்தை வெளியிலிருந்து சூடேற்றுவதற்கும் தக்க ஏற்பாடுகள் உள்ளன. தாதுவிலுள்ள சிறுமணிகள் (grains) முழுவதும் மறையும்வரை சூடேற்றப்படவேண்டும். மோனஸைட்டுக்கும் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்திற்கும் இடையே நிகழ்வது ஒரு வெப்ப உமிழ் வினையாகும். எனவே வினை மிகத் தீவிரமாக நடைபெறுவதைத் தவிர்க்க, சூடேற்றுதலைத் தக்கவாறு கட்டுப்படுத்த வேண்டும்.



படம் 66. மோனஸைட்டிலிருந்து சீரியத்தைப் பிரித்தல்

பயன் படுத்தப்படும் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தின் அளவிற் கேற்ப இரண்டு வகை வினை பொருட்கள் உண்டாகக் கூடும். வினை பொருட்களிலுள்ள தோரியச் சேர்மத்தின் கரைதிறனில் அவை மாறுபடுகின்றன; அதாவது, வினைக்குப் பின்னர் கிடைக்கும் கலவையை நீருடன் சேர்க்கும்போது ஒன்றில் தோரியச் சேர்மம் நீரில் கரையும்; மற்றொன்றில் நீரில் கரையாது.

தோரியத்தைக் கரையாத வடிவத்தில் பெற வேண்டுமானல் ஏறத்தாழ சம எடையுள்ள மோனஸைட் மணலையும் 98% சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தையும் கலந்து, இவற்றுடன் கணக்கிடப் பட்ட அளவு புகையும் (fuming) சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தையும் சேர்த்துச் சூடேற்ற வேண்டும். கரையும் உருவில் தோரியத்தைப் பெற வேண்டுமானல் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தின் அளவை அதிகரிக்க வேண்டும்; புகையும் அமிலத்தைப் பயன்படுத்தக் கூடாது.

இந்த இரண்டு முறைகளிலும் முடிவாகக் கிடைக்கும் வினைக் கலவையை தண்ணீருடன் சேர்த்தால் நீரற்ற அருமண் சல்ஃபேட்டுகள் கரைந்து விடும். கரையாத சிலிக்கா, ஸிர்க்கோனியம் ஆக்ஸைடு, டைட்டேனியம் ஆக்ஸைடு முதலியவற்றை வடிகட்டி நீக்கி விடலாம்.

தோரியத்தைப் பிரித்தல்: முன் கூறியது போல கரையாத வடிவத்தில் தோரியத்தைப் பெறுவதற்கேற்ப மோனஸைட்டைச் சூடேற்றி யிருந்தால் தோரியம் கசடுடன் கலந்து இருக்கும். கரைசலில் அருமண் சல்ஃபேட்டுகள் உள்ளன. எனவே வடி கட்டுதல் மூலமே தோரியத்தை அகற்றி விடலாம்

ஆனல் மோனஸைட் தாதுவை மிகுதியான சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் சூடேற்றி யிருந்தால், தோரியம் சல்ஃபேட்டும் அருமண் சல்ஃபேட்டுகளும் நீருடன் சேர்க்கும்போது கரைந்து விடுகின்றன. கரைசலுடன் சோடியம் பைரோ–பாஸ்ஃபேட்டைச் சேர்த்தால் தோரியம் பைரோ-பாஸ்ஃபேட் வீழ்படி வாகின்றது.

அல்லது, கார்பனேட் முறையைக் கையாண்டும் தோரி யத்தைப் பிரித்து விடலாம். தோரியம் கார்பனேட் அருமண் உலோகக் கார்பனேட்டுகளைவிட எளிதில் சோடியம் கார்ப னேட்டில் கரையும். சீரியத்தைப் பிரித்தெடுப்பதில் அதன் தனி மங்களில் கலந்துள்ள மற்ற தனிமங்களின் (குறிப்பாக தோரியம், ஸிர்க்கோனியம்) இயல்புகளையும் அறிவது இன்றியமையாத தாகின்றது.

அருமண் உலோகங்களைத் தனியே பிரித்தல்: மோனஸைட் தாதுவைப் பிளந்தபோது உண்டான பாஸ்ஃபாரிக் அமிலத்தி லிருந்து அருமண் உலோகங்களை விடுவித்துப் பெறுவதற்காக அவற்றை வீழ்படியச் செய்தல் வேண்டும். கரைசலுடன் ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தைச் சேர்க்கும்போது அருமண் ஆக்ஸ லேட்டுகள் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கின்றன; அல்லது, சோடியம்

சல்ஃபேட்டுக் கரைசலைச் சேர்த்தால் சோடியம் சல்ஃபேட்-அருமண் சல்ஃபேட் என்னும் இரட்டை உப்புக்கள் வீழ்படிகின்றன. ஆனால் ஆக்ஸலேட்டாக வீழ்படியச் செய்யும் முறையில் தான் அருமண் உலோகங்களை முழுமையாக மீட்க முடிகிறது. ஆக்ஸலேட்டுகளின் வீழ்படிவை வடிகட்டுதல் மூலம் பிரித்தெடுக்கலாம். நீரேறிய ஆக்ஸைடுகளைப் பெற வேண்டுமாயின், வீழ்படிவை வீரிய சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசலுடன் கொதிக்க வைத்து, கிடைக்கும் அருமண் ஹைட்ராக்ஸைடுகளைக் கழுவியெடுத்து உலர்த்த வேண்டும். அருமண் ஆக்ஸைடுகள் வேண்டுமானால் முன் கிடைத்த ஆக்ஸலேட்டுகளை அல்லது ஹைட்ராக்ஸைடுகளை எரித்துச் சாம்பலாக்க வேண்டும் (Calcined).

சீரியத்தைப் பிரித்தல்: அருமண் உலோகங்களிலிருந்து சீரியத்தைப் பிரித்தெடுக்கும் முறைகளெல்லாம் அதனை நான்கிணைதிறன் நிலைக்கு ஆக்ஸிஜனேற்ற மடையச் செய்தலையே அடிப்படையாகக் கொண்டுள்ளன. மூவிணைதிறன் கொண்ட அருமண்களை தனித்தனியே பிரிப்பது சோர்வுண்டாக்கும் சிரமமான செயலாகும். ஆனால் நான்கிணைதிறனுடைய சீரியம் மூவிணைதிறன் கொண்ட அருமண் உலோகங்களிலிருந்து வேறுபட்ட பண்புகளை உடையது. இதனைப் பயன்படுத்தி சீரியத்தை வெற்றிகரமாகப் பிரித்தெடுக்க முடிகிறது.

சீரியத்தின் சேர்மங்கள் காரத்தன்மை (basicity), கரைதிறன் ஆகியவற்றில் மற்றவைகளிலிருந்து வேறுபடுகின்றன. சீரிக் (Ceric) உப்புக்கள் அவற்றை யொத்த சீரஸ் (Cerous) அல்லது அருமண் உப்புக்களை விட குறைந்த கரைதிறனுடையவை. கரைசலின் PH 2·7-ஆக இருக்கும்போது சீரியம் வீழ்படிவாகும்; PH 6·3-லிருந்து 8·2 வரை இருக்கும்போது மூவிணை திறனுடைய அருமண் உலோகங்கள் வீழ்படிவாகின்றன. சீரியத்தைப் பிரிப்பதற்கென பல முறைகள் தொழில் துறைகளில் பயன்படுத்தப் படுகின்றன.

(i) பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட் போன்றவற்றைப் பயன்படுத்தி ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்தல்;

(ii) அம்மோனியம் ஹெக்ஸா-நைட்ரட்டோ சீரேட்டாக (hexa nitrato cerate)ப் படிகமாக்குதல்;

(iii) அம்மோனியம் டிரை-சல்ஃபேட்டோ சீரேட்டாக (trisulfato cerate)ப் படிகமாக்குதல்;

(iv) சீரியத்தில் மின்னால் ஆக்ஸிஜனேற்றுதல்

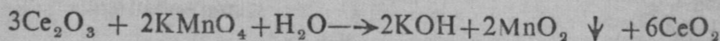
(v) சீரியத்தைக் கார சீரிக் உப்புக்களாக வீழ்படியச் செய்தல்.

இம் முறைகளில் பின்ன ஆக்ஸிஜனேற்றத்தை (fractional oxidation)ப் பயன்படுத்தும் முறைகளே சிறந்தனவாகும். அருமண் உலோகங்களைப் போலல்லாது சீரியன் மட்டுமே திறன் மிக்க கார இயல்புடைய டிரை-ஹைட்ராக்ஸைடையும், $C^1e(OH)_3{}^1$ திறன் குறைந்த காரத் தன்மையுடைய டெட்ரா-ஹைட்ராக்ஸைடையும், $(CeCOH)_4$ உண்டாக்குகிறது.

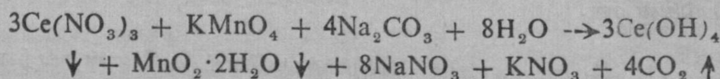
(1) வறுத்தல் மூலம் பின்ன ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்தல்: அருமண் உலோக கார்பனேட்டுகள், நைட்ரேட்டுகள், ஆக்ஸலேட்டுகள் ஆகியவற்றை வறுத்தால் அவற்றிற்குரிய செஸ்க்யூ-ஆக்ஸைடுகள் (Sesquioxides) கிடைக்கின்றன; சீரியமும் தோரியமும் மட்டும் டை-யாக்ஸைடைக் கொடுக்கின்றன. கிடைக்கும் விளைபொருட்களை நைட்ரிக் அமிலத்துடன் சூடேற்றிக் கரைத்தால் சீரியம் டை-யாக்ஸைடு மட்டும் கரையாமல் தங்கிவிடும்; இதனை வடிகட்டிப் பிரித்து விடலாம்.

(2) குளோரினைக் கொண்டு பின்ன ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்தல்: அருமண் உலோக ஆக்ஸைடுகளின் கலவையை பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்ஸைடில் கரைத்து, கரைசலின் வழியே குளோரினைச் சில மணி நேரம் செலுத்த வேண்டும். இம் முறையினால் சீரியத்தைத் தவிர ஏனைய அருமண் உலோகங்கள் கரையும் குளோரைடுகளாக மாற்றப்படுகின்றன.

(3) பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட் முறை: மெர்குரிக் ஆக்ஸைடு முன்னிலையில் பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டால் சீரியம் ஆக்ஸைடு ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்யப்படுகிறது.



$$3Ce_2O_3 + 2KMnO_4 + H_2O \rightarrow 2KOH + 2MnO_2 \downarrow + 6CeO_2$$

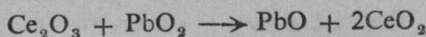


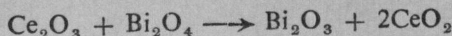
$$3Ce(NO_3)_3 + KMnO_4 + 4Na_2CO_3 + 8H_2O \rightarrow 3Ce(OH)_4 \downarrow + MnO_2 \cdot 2H_2O \downarrow + 8NaNO_3 + KNO_3 + 4CO_2 \uparrow$$

நடுநிலைக் கரைசலில் சீரஸ் நிலையிலுள்ள சீரியம் பொட்டாசியம் பெர்மாங்கனேட்டுடன் இளஞ்சிவப்பு நிறம் தோன்றும் வரை கொதிக்க வைக்கப்படுகிறது. பின்னர் சோடியம் கார்பனேட்டின் அடர் கரைசல் வீழ்படிவு தோன்றும்வரை மெதுவாகச் சேர்க்கப்படுகிறது; கார்பன் டை-யாக்ஸைடு குமிழ்கள் வெளிவருகின்றன. வீழ்படிவாதல் நிகழும்போது கரைசல் நிலையான மங்கல் நிறம் கொண்டதாக இருக்க வேண்டும். கரைசல் சூடாக இருக்கும்போதே வடிகட்டப்பட்டு வீழ்படிவு பிரித்தெடுக்கப்பட்டு,

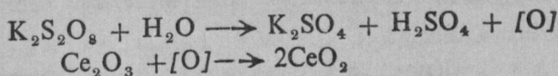
பின்னர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரைக்கப்படுகிறது. இதனுடன் நீரைச் சேர்த்து கொதிக்க வைக்க வேண்டும். கரைசலை குரோமிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தி கிடைக்கும் வீழ்படிவை வடிகட்டியெடுத்துச் சூடேற்ற வேண்டும். இதனை நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்த பின்னர் சோடியம் கார்பனேட்டைச் சேர்த்து கரைசலை நடுநிலையாக்கலாம். இவ்வாறாக பெர்மாங்கனேட்டுடன் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்தலும் வீழ்படிவாக்கலும் மீண்டும் மீண்டும் செய்யப்படுகின்றன.

(4) லெட்-டை-யாக்ஸைடு அல்லது பிஸ்மத் டெட்ரா-ஆக்ஸைடு நைட்ரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் சீரஸ் உப்புக்களை எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையச் செய்கின்றன;

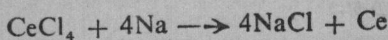

$$Ce_2O_3 + PbO_2 \longrightarrow PbO + 2CeO_2$$


$$Ce_2O_3 + Bi_2O_4 \longrightarrow Bi_2O_3 + 2CeO_2$$

(5) பொட்டாசியம் பெர் சல்ஃபேட்டை அருமண்கள் அடங்கியுள்ள நடுநிலைக் கரைசலுடன் சேர்த்தால் சீரஸ் உப்புக்கள் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து அகற்றப்படுகின்றன.


$$K_2S_2O_8 + H_2O \longrightarrow K_2SO_4 + H_2SO_4 + [O]$$
$$Ce_2O_3 + [O] \longrightarrow 2CeO_2$$

உலோகத்தைப் பிரித்தெடுத்தல்: *(1)* சீரியம் உலோகத்தை அதன் நீரற்ற குளோரைடை சூடுபடுத்தப்பட்ட சோடியத்தைக் கொண்டு ஒடுக்கிப் பெறலாம்.


$$CeCl_4 + 4Na \longrightarrow 4NaCl + Ce$$

ஆனால் இம்முறையில் விளைச்சல் (yield) மிகக் குறைவாக உள்ளது. மேலும் உலோகத்துடன் சோடியம் மற்றும் சோடியம் குளோரைடு கலந்து மாசுபடுத்துகின்றன.

(2) சீரியம் ஃபுளூரைடை மிகுதியான கால்சியம் அல்லது அலுமினியத்துடன் ஒடுக்கியும் சீரியத்தைப் பெறலாம். இவ்வாறு கிடைக்கும் உலோகத்தில் சுமார் 12% கால்சியம் கலந்துள்ளது.

(3) ஹில்லிபிராண்டு நார்ட்டன் முறை (Hillebrand and Norton's method): உருக்கிய சீரஸ் குளோரைடை மின்னாற்பகுத்து இவ்வுலோகத்தைப் பெறலாம். இதற்குப் பதிலாக உருக்கிய ஃபுளூரைடை அல்லது ஃபுளூரைடில் கரைக்கப்பட்ட ஆக்ஸைடைப் பயன்படுத்தியும் உலோகத்தைத் தயாரிக்கலாம்.

தூயதாக்கல்: பண்படா உலோகத்தைக் கொதிக்கும் மெர்க்குரியில் கரைத்து ரசக்கலவையைப் பெறலாம். வினைபுரியாது மேலே மிதக்கும் மாசுகள் அகற்றப்படுகின்றன. சீரியம் ரசக் கலவை வெற்றிடத்தில் காய்ச்சப்படும்போது தூய சீரியம் உலோகம் கிடைக்கிறது.

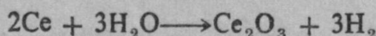
12-21. பண்புகள்

சீரியம் அயர்னைப்போல சாம்பல் நிறமான உலோகமாகும். இது லெட்டைப்போல மென்மையானது. தகடாகத் தக்கது; கம்பியாக நீட்டப்படும் தன்மையுடையது. இதன் மீது தீக்கல் (flint) அல்லது எஃகு ஊசி கொண்டு உராய்சினால் தீப்பொறிகளை உமிழும். இது எளிதில் மின் கடத்தாது; பாரா–காந்த இயல்புள்ளது.

சீரியம் மூவிணைதிறன் மற்றும் நான்கிணைதிறன் கொண்ட சேர்மங்களை உண்டாக்கவல்லது. இப்பண்பில் இது மற்ற அருமண் உலோகங்களிலிருந்து மாறுபடுகிறது. நான்கிணைதிறனுடைய சேர்மங்கள் நிலைத்தன்மை மிக்கவை; ஈரியல்புடையவை (amphoteric).

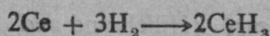
வேதிப் பண்புகள்: *(1)* இது உலர்ந்த காற்றில் நிலையானது: எனினும் ஈரக்காற்றில் மங்கலாகிவிடும். 160°-க்குச் சூடேற்றப் படும்போது மிக்க ஒளியுடன் எரிகிறது. ஆக்ஸிஜன்மீது கொண்ட கவர்ச்சியால் இது கார்பன் மோனாக்ஸைடு மற்றும் கார்பன் டை-யாக்ஸைடை ஒடுக்குகிறது.

(2) இவ்வுலோகம், குளிர்ந்த நீருடன் மெதுவாகவே வினை புரியும்; ஆனால் கொதிக்கும் நீருடன் ஹைட்ரஜன் வெளியிடப் படுகிறது:



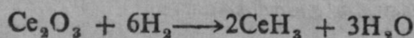
$$2Ce + 3H_2O \longrightarrow Ce_2O_3 + 3H_2$$

(3) சீரியம் 345°-ல் ஹைட்ரஜனை உறிஞ்சி கறுநீலநிறமான ஹைட்ரைடை உண்டாக்குகிறது.



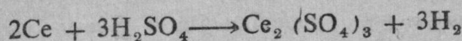
$$2Ce + 3H_2 \longrightarrow 2CeH_3$$

சீரியம் துருவல்கள் அல்லது சீரியம் ஆக்ஸைடு மீது ஹைட்ரஜனைச் செலுத்தி ஹைட்ரைடைத் தயாரிக்கலாம்.

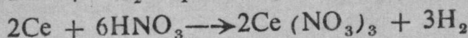


$$Ce_2O_3 + 6H_2 \longrightarrow 2CeH_3 + 3H_2O$$

(4) அறையின் வெப்பநிலையில் நீர்த்த அமிலங்களுடன் சீரியம் எளிதில் வினைபுரியும்; ஆனால் அடர் அமிலங்களால் எளிதில் பாதிக்கப்படுவதில்லை.



$$2Ce + 3H_2SO_4 \longrightarrow Ce_2(SO_4)_3 + 3H_2$$



$$2Ce + 6HNO_3 \longrightarrow 2Ce(NO_3)_3 + 3H_2$$

(5) நைட்ரஜன் 1000°-ல் சீரியத்துடன் மெதுவாகக் கூடி நைட்ரைடைத் தருகிறது. கார்பனுடன் சூடேற்றப்படும்போது சீரியம் கார்பைடு உண்டாகிறது.

12-22. பயன்கள்

(1) சீரியம் பயனுள்ள உலோகக் கலவைகளைத் தயாரிப்பதில் பயன்படுகிறது. இவற்றில் 'மிஸ்ச்மெட்டல்' (Misch metal) என்பது குறிப்பிடத் தக்கது; இது சீரியம், லாந்தனம், நியோடிமியம், பிரசோடிமியம் ஆகிய அருமண் உலோகங்களின் கலவையாகும். இதனை அருமண் உலோகக் குளோரைடுகளின் கலவையை மின்னாற்பகுத்து தயாரிக்கலாம். இவ்வுலோகக் கலவையானது தீப்பொறிகள் தேவைப்படும் சாதனங்களில் பயன்படுகிறது; எடுத்துக் காட்டாக, சிகரெட் பற்றவைப்பான்கள் (Cigarette lighters), பெட்ரோல் வாயு பற்ற வைப்பான்கள் ஆகியவற்றில் பயனாகிறது. இது செயற்கை முறையில் தீக்கல் செய்வதிலும், உலோகவியலில் தெர்மைட் முறையில் ஒடுக்கியாகவும் பயன் படுகிறது. மெக்னீஷியம்-சீரியம் உலோகக் கலவை திடீரென ஒளி வீசும் சாதனங்களில் (flash light powders) பயன்படுகிறது.

(2) சீரியம் கார்பைடும் நைட்ரைடும் கனல் ஒளிர்வு (incandescent) விளக்குகளின் மெல்லிழைகள் செய்வதில் பயனாகின்றன. சீரியம் நைட்ரேட் வாயு விளக்குச் சுடரை பிரகாசமாக்க உதவும் 'மெல்லிய வலைப்பைகள்' (gas mantles) தயாரிப்பதில் பயன் படுகிறது.

(3) சீரஸ் சேர்மங்களின் ஒடுக்கவினையைப் பயன்படுத்தி ஆடைகளுக்குச் சாயம் தோய்ப்பதுண்டு; அனிலின் கறுப்பு, அலிஸரின் வகையைச் சேர்ந்த சாயப் பொருள்கள் ஆகியவற்றைத் தயாரிக்க சீரியம் உப்புக்கள் பயன்படுகின்றன.

(4) சீரியம் உப்புக்கள் கண்ணாடித் தொழிலில் நிறமூட்டும் பொருட்களாகப் பயன்படுகின்றன. 1% அளவுள்ள சீரியம் சேர்மங்கள் மஞ்சள் நிறத்தையும், அதற்கு மேற்பட்ட அளவில் பழுப்பு நிறத்தையும் உண்டாக்குகின்றன. எனாமல், மற்றும் சாயத் தொழில்களிலும் இச்சேர்மங்கள் பயன் படுத்தப் படுகின்றன.

(5) சீரிக் ஆக்ஸைடு, சீரிக் சல்ஃபேட் ஆகியவை ஆக்ஸிஜனேற்றிகளாக உதவுகின்றன. அரோமாட்டிக் ஹைட்ரோ கார்பன்களிலிருந்து ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள், குயினோன்கள் (quinones) முதலியவற்றைத் தயாரிப்பதில் இவை பயன்படுகின்றன.

12–23. சீரியத்தின் சேர்மங்கள்

சீரியத்தின் மூவிணைதிறனுடைய சேர்மங்கள் அருமண் உலோகங்களின், குறிப்பாக லாந்தனத்தின், சேர்மங்களை அப்படியே ஒத்துள்ளன எனலாம். இச் சேர்மங்கள் நிறமற்றவை. இவை காற்றில் நிலையானவை; ஆனால் நீரேறிய சீரியம் (III) ஆக்ஸைடு ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைவதில் தீவிரத்தன்மை கொண்டுள்ளது. இது காற்றில் ஆழ்ந்த ஊதா நிறமடைகிறது; முடிவில் மஞ்சள் நிறமுடைய நீரேறிய சீரியம் (IV) ஆக்ஸைடாக மாற்றப்படுகிறது.

சீரியம் (III) சேர்மங்களைப் போலன்றி சீரியம் (IV) உப்புக்கள் நிலையற்றதாக உள்ளன. இவை கரைசலில் பெருமளவு நீராற்சிதைவடைகின்றன. எனவே காரத் தன்மையுடைய உப்புக்களின் கரைசல்களை நீர்த்ததாக்கும்போது அவை வீழ்படிவாகின்றன. பெரும்பாலான சீரியம் (IV) சேர்மங்கள் எளிதில் சீரியம் (III) சேர்மங்களாக ஒடுக்கமடைகின்றன. எளிய சீரியம் (IV) உப்புக்களை விட அணைவுச் சேர்மங்கள் அதிக நிலைத்தன்மையுடையவை; குறிப்பாக, நைட்ரட்டோ உப்புக்கள், $M^{I}_{2}[Cl(NO_3)_6]$, சிறந்த படிகமாகும் பண்புகளைக் கொண்டு திகழ்கின்றன. சீரியம் உப்புக்களில் சல்ஃபேட் கரைசலில் மிக்க நிலைத்தன்மை உடையதாகும். குளோரைடு ஆழ்ந்த சிவப்பு நிறமுடைய கரைசலான $H_2[CeCl_6]$ என்ற அணைவு அமிலமாக மட்டுமே கிடைக்கிறது; இது குளோரினை வெளியிட்டு எளிதில் நிறமற்ற சீரியம் (III) குளோரைடாக மீண்டும் மாறும் சீரியம் (IV) உப்புக்கள் கோல்டு (III) உப்புக்களை விடச் சிறந்த ஆக்ஸிஜனேற்றிகளாகும்; எனவே இவற்றைத் திறன் குறைந்த ஒடுக்கிகளாலும். [எ–டு: அமிலக் கரைசல்களிலுள்ள அயர்ன் (II) உப்புக்கள்; H_2O_2] ஒடுக்கிவிடலாம்.

12–24. ஆக்ஸைடுகள்

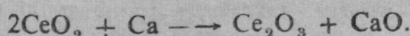
சீரியம் (IV) ஆக்ஸைடு [சீரியம் டையாக்ஸைடு அல்லது சீரிக் ஆக்ஸைடு], CeO_2: சீரஸ் அல்லது சீரிக் ஹைட்ராக்ஸைடு, நைட்ரேட், சல்ஃபேட் அல்லது எளிதில் ஆவியாகும் அமிலங்களின்

உப்புக்கள் (எ-டு: ஆக்ஸலேட்) ஆகிய சீரியம் உப்புக்களைக் காற்றில் சுட்டெரித்து அல்லது சீரியம் உலோகத்தை எரித்து இந்த ஆக்ஸைடைப் பெறலாம். இது வெண்ணிறத் தூளாகும்; இதனைச் சூடேற்றும்போது மஞ்சள் நிறமாக மாறுகிறது. இது ஃபுளூரைட் உள்ளமைப்புடன் கூடிய படிகமாகிறது; இதன் அடர்த்தி 7.2 ஆகும். இது நிலையான ஆக்ஸைடாகும்; இது 1500° வரை உருகுவதில்லை. அலுமினியம் அல்லது மெக்னீஷியத்துடன் சூடேற்றப்படும்போது உலோக நிலைக்கு ஒடுக்க படுகிறது. இது காரங்களுடனும் எளிதில் வினை புரியாது சுட்டெரிக்கப்பட்ட சீரியம் டையாக்ஸைடு ஹைட்ரோ குளோரிக், நைட்ரிக் அமிலங்களில் கரைவதேயில்லை, ஆனால் ஏற்ற ஒடுக்கிகளின் (H_2O_2, HI, அல்லது $SnCl_2$) முன்னிலையில் இந்த ஆக்ஸைடு. அமிலங்களில் கரையும். அடர்வு மிக்க சல்ஃபியூரிக் அமிலம் இதனை சீரிக் சல்ஃபேட்டாக மாற்றுகிறது. சீரியம் டையாக்ஸைடை ஹைட்ரஜனில் 750°-க்கு சூடேற்றும்போது Ce_4O_7-என்னும் அமைப்புடைய கறுநீல நிறமுடைய ஆக்ஸைடு உண்டாகிறது; இதனைக் காற்றில் சூடேற்றினால் மீண்டும் டையாக்ஸைடு கிடைக்கிறது.

சீரியம் (IV) உப்புக்களின் கரைசல்களுடன் அம்மோனியா அல்லது கடுங்காரங்களைச் சேர்த்தால் நீரேறிய சீரியம் (IV) ஆக்ஸைடு மஞ்சள்நிற வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. சீரியம் (III) உப்புக் கரைசல்களிலிருந்து மேற்கூறிய முறையினால் நீரேறிய சீரியம் (III) ஆக்ஸைடு அல்லது ஹைட்ராக்ஸைடைத் தயாரிக்கலாம்; ஆனால் காற்றில் இது உடனடியாக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகிறது; அப்பொழுது ஆழ்ந்த ஊதாநிறமுடைய ஆக்ஸைடுகள் இடைநிலை வினைபொருள்களாகத் தோன்றுகின்றன. ஒரு சீரியம் (III) உப்புக் கரைசலுடன் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு, அம்மோனியா ஆகியவற்றைச் சேர்த்தால் செம்பழுப்பு நிறமுள்ள நீரேறிய சீரியம் பெராக்ஸைடு வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடைச் சேர்க்கும்போது கிடைக்கும் கரைசலின் மஞ்சள் நிறத்தைக் கொண்டு மிகச்சிறு அளவுகளிலுமுள்ள சீரியத்தைக் கண்டறிய இவ்வினை பயன்படுகிறது.

சீரியம் டையாக்ஸைடு Na_2O-உடன் சேர்ந்து Na_2CeO_3 என்னும் இரட்டை ஆக்ஸைடைத் தருகிறது. CeO_2-உடன் Na_2O-ஐ சேர்த்துச் சூடேற்றி இந்த இரட்டை ஆக்ஸைடு தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது [Zinte & Movawietz, 1940]. டையாக்ஸைடை NaOH-உடன் சேர்த்துச் சூடேற்றியும் தயாரிக்கலாம் (D'Ans 1930).

சீரியம் (III) ஆக்ஸைடு (சீரஸ் ஆக்ஸைடு), Ce_2O_3: இது விரைவில் டையாக்ஸைடாக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைவதால் இதனை எளிதில் தயாரிக்க முடிவதில்லை. சீரியம் டையாக்ஸைடை 150 காற்று மண்டல அழுத்தத்தில் ஹைட்ரஜனில் 2000°-க்குச் சூடேற்றி இது தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது. சீரஸ் ஆக்ஸலேட்டை வெற்றிடத்தில் புடமிடும்போது சீரஸ் ஆக்ஸைடு, சீரிக் ஆக்ஸைடு, கார்பன் ஆகியவற்றின் கலவை கிடைக்கிறது. சீரியாவைக் கால்சியம் உலோகத்துடன் சூடேற்றும்போதும் மஞ்சள் நிறங் கலந்த பச்சைநிறத் தூளாக CeO_3 கிடைக்கிறது.



$$2CeO_2 + Ca \longrightarrow Ce_2O_3 + CaO.$$

சீரியம் (III, IV) ஆக்ஸைடு சீரஸோ-சீரிக் ஆக்ஸைடு, $Ce_2O_3 \cdot x CeO_2$: சீரியம் டை-யாக்ஸைடை ஹைட்ரஜன் ஓட்டத்தில் சூடேற்றும்போது அல்லது சீரஸ் ஆக்ஸலேட் அல்லது கார்பனேட்டை வாலையிலிட்டுச் சூடேற்றும்போது இந்த ஆக்ஸைடு மஞ்சள் நிற அல்லது கறுநீலநிற விளைபொருளாகக் கிடைக்கிறது. இதன் அமைப்பு Ce_4O_7 அல்லது Ce_7O_{12} ஆகும். சீரஸ், சீரிக் உப்புக்களின் (1:2) கலவை கரைசலுடன் காரத்தைச் சேர்க்கும் போது ஊதாநிற விளைபொருள் கிடைக்கிறது. இதனை வெற்றிடத்தில் உலர்த்தினல் கறுப்புநிறமாக மாறுகிறது. இந்த ஆக்ஸைடுகளின் கலவை வெவ்வேறு வாய்பாடுகளால் குறிக்கப்படுகிறது: $Ce_2O_3 \cdot 6CeO_2$; $(CeO_2)_{40} . nH_2O$; $(CeO_2)_{56} \cdot nH_2O$.

12-25. ஹைட்ராக்ஸைடுகள்

சீரியம் (IV) ஹைட்ராக்ஸைடு, $Ce(OH)_4$ (அ) $CeO_2.nH_2O$: சீரியம் (IV) உப்புக் கரைசலுடன் அம்மோனியாவைச் சேர்க்கும் போது பசைபோன்ற மஞ்சள்நிற வீழ்படிவாக சீரிக் ஹைட்ராக்ஸைடு கிடைக்கிறது. சீரிக் அம்மோனியம் நைட்ரேட் நீராற் சிதைவுறும்போதும் இச்சேர்மம் உண்டாகிறது. இந்த நைட்ரேட்டின் 10% கரைசலை கூழ்பிரிப்பு (dialysis) மூலம் பிரிக்கும் போது மஞ்சள்நிற கூழ்நிலை (colloidal) கரைசல் கிடைக்கிறது; போதுமான அளவு தூயதாக்கப்பட்டால் இது பாகு (jelly) போலப் படிகிறது (Prakash & Dhar, 1930). சீரியம் (III) ஹைட்ராக்ஸைடை ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடுடன் வினைப்படுத்தி, 120°-க்குச் சூடேற்றினல் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து சீரியம் (IV) ஹைட்ராக்ஸைடு உண்டாகிறது.

சீரியம் (III) ஹைட்ராக்ஸைடு, $Ce(OH)_3$: ஒரு சீரியம் (III) உப்புக் கரைசலுடன் அம்மோனியா அல்லது கார உலோக ஹைட்ராக்ஸைடைச் சேர்த்தால் இச்சேர்மம் கிடைக்கிறது. சீரியம்

கார்பைடுடன், CeC_2, நீரை வினைபுரியச் செய்தும் இதனைப் பெற லாம். இது காற்றில் எளிதாக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து முதலில் ஊதாவாகவும் பின்னர் மஞ்சளாகவும் மாறுகிறது. இது ஒரு தீவிர ஒடுக்கியாகும்; இது கியுப்ரிக், மெர்க்குரிக், உப்புக் களை முறையே கியுப்ரஸ், மெர்க்குரஸ் உப்புக்களாக ஒடுக்கு கிறது.

12-26. ஹாலைடுகள்

சீரியம் (III) குளோரைடு, $CeCl_3$: இச்சேர்மம் ஆக்ஸைடை குளோரின் அல்லது ஹைட்ரஜன் குளோரைடு ஓட்டத்தில் சூடேற்றித் தயாரிக்கப்படுகிறது. சீரியம் (III) கார்பனேட்டை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தியும் இதனைப் பெறலாம். நீரற்ற குளோரைடு வெண்ணிறப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது (உ. நி. 848°). இது நீர்க்கும் தன்மையுடையது. இது நீரிலும் ஆல்கஹாலிலும் நன்கு கரையும். நீரியக் கரைசலி லிருந்து நீரேறிய உப்புக்கள் (hydrates) படிகமாகின்றன; இவற்றைக் காற்றில் சூடேற்றினுல் சீரியம் ஆக்ஸி-குளோரைடு, $CeOCl$, கிடைக்கிறது. சீரியம் (III) குளோரைடு கூட்டுச் சேர்மங்களைத் தருகிறது: (i) 80°-ல் அம்மோனியாவுடன் கூடி $CeCl_3 \cdot xNH_3$ ($x=2, 4, 12, 20$) என்ற அமைப்புடைய சேர்மங் களைக் கொடுக்கிறது. (ii) உலோகக் குளோரைடுகளுடன் கூடும்போது $CsCl \cdot CeCl_3$, $CeCl_3 \cdot HgCl_2 \cdot 10H_2O$, $CeCl_3 \cdot AuCl_3 \cdot 10H_2O$ போன்ற கூட்டுச் சேர்மங்கள் உண்டாகின்றன. (iii) கரிம உப்பு மூலங்களின் குளோரைடுகளுடன் சீரியம் (III) குளோரைடு கூடி $M^I[CeCl_4]$ என்னும் வகையைச் சார்ந்த அணைவுச் சேர்மங் களைத் தருகிறது.

சீரியம் (IV) குளோரைடு: தனியே தயாரிக்கப்படவில்லை. ஆனுல் பிரிடின் போன்ற கரிம உப்பு மூலங்களுடன் சேர்ந்த இதன் இரட்டை அல்லது அணைவுச் சேர்மங்கள் தயாரிக்கப் பட்டுள்ளன. எடுத்துக்காட்டாக, பிரிடினியம் ஹெக்ஸா குளோரோ சீரேட் (IV), $(C_5H_5NH)_2[CeCl_6]$, என்பது மஞ்சள்நிற படிகப் பொரு ளாகும்.

நீரற்ற $CeCl_3$ அல்லது Ce_2S_3-உடன் ஃபுளூரின் வினைபுரியும் போதும் சீரியம் டெட்ரா-ஃபுளூரைடு, CeF_4, உண்டாகிறது. இது நிறமற்ற பொருள், நீரில் கரையாதது. இதனை வெற்றிடத்தில் 400°-க்குச் சூடேற்றப்படும்போது ஃபுளூரினை இழப்பதில்லை; ஆனுல் 300°-ல் ஹைட்ரஜனைக் கொண்டு CeF_3-ஆக ஒடுக்கலாம். நீரேறிய டெட்ரா-ஃபுளூரைடு, $CeF_4 \cdot H_2O$, என்னும் உப்பு சீரிக்

ஹைட்ராக்ஸைடுடன் ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலம் வினைபுரியும் போது பழுப்புநிறத் தூளாகக் கிடைக்கிறது. இதனைச் சூடேற்றினால் நீர், ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடு, ஃபுளூரின் ஆகியவற்றை வெளிவிடுகிறது. இது $MF_2 . 2CeF_4 \cdot 7H_2O$ என்ற வாய்பாடுடைய இரட்டை உப்புக்களைத் தருகிறது. [M-என்பது Zn, Cd, Cu, Co, அல்லது Ni ஆகும்.]

நீரற்ற சிரியம் டிரை-புரோமைடு, $CeBr_3$, நீர் உறிஞ்சும் வெண்மையான தூளாகும். இது $CeBr_3 \cdot SbBr_3 \cdot 12H_2O$, $CeBr_3 . AuBr_3 . 8H_2O$ போன்ற இரட்டை உப்புக்களை உண்டாக்குகிறது. ஹைட்ரோ-அயோடிக் அமிலத்தில் கரைந்துள்ள சீரியம் டையாக்ஸைடின் கரைசலை வெற்றிடத்தில் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தின்மீது ஆவியாக்கும்போது நீரேறிய சீரியம் டிரை-அயோடைடு, $CeI_3 . 9H_2O$, கிடைக்கிறது. இப்படிகங்களை காற்றுப்பட வைத்தால் அயோடின் வெளிப்படுவதால் இவை பழுப்புநிறமடைகின்றன.

12-27. நைட்ரேட்டுகள்

சீரியம் (III) நைட்ரேட், $(CeNO_3)_3 . 6H_2O$, என்பதனை சீரியம் கார்பனேட் அல்லது ஆக்ஸைடை நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்துத் தயாரிக்கலாம். கரைசலிலிருந்து வெண்ணிறமான நீர்க்கும் தன்மையுள்ள இச்சேர்மம் படிகமாகின்றது. இது நீரிலும் ஆல்கஹாலிலும் நன்கு கரையும். இது சோடியம், பொட்டாசியம், அம்மோனியம், மெக்னீஷியம் நைட்ரேட்டுகளுடன் படிக வடிவில் கிடைக்கும் பல இரட்டை உப்புக்களைத் தருகிறது.

எ-டு: $2NaNO_3 . Ce(NO_3)_3 . 2H_2O$; $2KNO_3 . Ce(NO_3)_3 . 2H_2O$

சீரியம் (IV) நைட்ரேட்: அணைவுச் சேர்மங்களைத் தவிர $Ce(OH)(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$-என்னும் உப்புமூல நைட்ரேட்டில் மட்டுமே காணப்படுகிறது. இதனை நீரேறிய சீரியம் (IV) நைட்ரேட்டை அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, கரைசலை ஆவியாக்கித் தயாரிக்கலாம். இதன் நீரியக் கரைசல் மஞ்சள் நிறமானது; நீராற் சிதைவுறுவதால் அமிலமாக உள்ளது. புதிதாகத் தயாரிக்கப்பட்ட கரைசலுடன் நைட்ரிக் அமிலம் அல்லது கார உலோக நைட்ரேட்டைச் சேர்த்தால் அது சிவப்பாக மாறுகிறது. கார உலோக நைட்ரேட் கலந்துள்ள கரைசலிலிருந்து செந்நிற நைட்ரேட்டோ உப்புக்கள் கிடைக்கின்றன. அம்மோனியம் நைட்ரேட்டோ–சீரேட் (IV), $(NH_4)_2 [Ce(NO_3)_6]$, நீரில் நன்கு கரைகிறது; ஆனால் நைட்ரிக் அமிலத்தில் சிறிதளவே கரைகிறது. இதனைப் பயன்படுத்தி அருமண் உலோகக் கலவையிலிருந்து சீரியத்தைப் பிரிக்கலாம். அருமண் உலோகங்களின் அம்மோனியம் இரட்டை

நைட்ரேட்டுகள் நைட்ரிக் அமிலத்தில் சீரியம் உப்பைவிட சற்று அதிகமாகக் கரையும்.

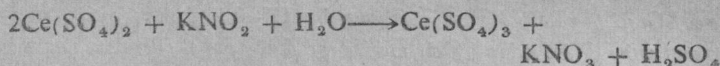
12-28. சல்ஃபேட்டுகள்

சீரியம் (III) சல்ஃபேட், $Ce_2(SO_4)_3$: சீரியம் கார்பனேட் அல்லது ஆக்ஸைடைச் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தில் கரைத்து சல்ஃபேட் உப்பைத் தயாரிக்கலாம். நீரற்ற சல்ஃபேட் நீர் உறிஞ்சும் வெண்ணிறத் தூளாகும். ஏனைய அருமண் உலோகங்களின் நீரற்ற சல்ஃபேட்டுகளைப்போல இதுவும் 0°-ல் நீரில் தாராளமாகக் கரையும். இச்சேர்மத்தின் பல்வேறு நீர்மூலக்கூறுடைய படிகங்கள், $Ce_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$, உள்ளன. $(x=4, 5, 8, 9, 10, 12)$ இவற்றை 400–450°-க்குச் சூடேற்றினால் சிதைவடையத் தொடங்குகின்றன; செஞ்சூட்டு நிலையில் தூய டை-யாக்ஸைடு இறுதியாகக் கிடைக்கிறது. சீரியம் (III) சல்ஃபேட் கார உலோக சல்ஃபேட்டுகளுடன் சேர்ந்து இரட்டை சல்ஃபேட்டுகளைத் தருகிறது. எ-டு: $3Na_2SO_4.Ce(SO_4)_3.2H_2O$. $K[Ce(SO_4)_2].H_2O$-என்பது நீரில் சிறிதளவே கரையும், நிறமற்ற படிகத் தூளாகக் கிடைக்கிறது; இதனுடன் $K_6[Ce_4(SO_4)_9].8H_2O$, $K_5[Ce(SO_4)_4]$ ஆகிய அணைவுச் சேர்மங்களும் அதே நேரத்தில் உண்டாகின்றன. அம்மோனியம் அணைவுச் சல்ஃபேட்டுகள் $(NH_4)[Ce(SO_4)_2]$,$(NH_4)_5[Ce(SO_4)_4]$ ஆகியவை பொட்டாசியம் சேர்மங்களை விட அதிகமாகக் கரைவனவாகும்.

சீரியம் (IV) சல்ஃபேட், $Ce(SO_4)_2$: சீரியம் டையாக்-ஸைடை அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் சூடேற்றி நீரற்ற சீரிக் சல்ஃபேட்டைத் தயாரிக்கலாம். இது ஆழ்ந்த மஞ்சள் நிறமுடைய படிகத் தூளாகக் கிடைக்கிறது; இது அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தில் கரையாது. இது நீரில் எளிதில் கரைந்து பழுப்பு கலந்த மஞ்சள் நிறக் கரைசலைத் தருகிறது. இக் கரைசலிலிருந்து 3°-க்குக் கீழே 12-நீர் மூலக் கூறுடைய சேர்மமும்; 3°–க்கும் 42·5°-க்கும் இடையே 8-மூலக்கூறு நீரேறிய சேர்மமும், 42·5°-க்கு மேல் 4-நீர் மூலக்கூறுடைய சேர்மமும் படிகமாகக் கிடைக்கின்றன. கரைசலை அதிக அளவிற்கு நீர்த்த தாக்கினால் (விளாவினால்) நீராற் சிதைவடைந்து சிறிதளவே கரையும் கார உப்புகள் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கின்றன. புதிதாகத் தயாரிக்கப் பட்ட சீரியம் (IV) சல்ஃபேட் கரைசலுடன் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் கரைசல் ஆழ்ந்த சிவப்பு நிறமுடைய தாகிறது. ஜோன்ஸ் (Jones, 1935) என்பவர் மின்-பெயர்ச்சி எண் (transport number) அளவுகளைக் கொண்டு இந் நிற மாற்றத்திற்கு அணைவு அமிலங்கள் தோன்றுவதே காரணமெனக்

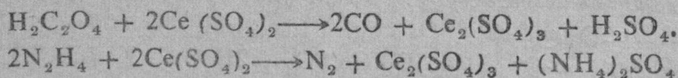
காட்டினர். கார உலோக சல்ஃபேட்டுகளைக் கொண்டுள்ள கரைசல்களிலிருந்து அணைவு சல்ஃபேட்டுகள் [சல்ஃபேட்டோ சீரேட் (IV) உப்புகள்] படிகமாகின்றன. எடுத்துக் காட்டாக, $K_4[Ce(SO_4)_4]\cdot 2H_2O$-என்பவை மிகக் குறைந்த கரைதிறனுடைய ஆரஞ்சு மஞ்சள் நிறமுடைய படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது; $(NH_4)_6[Ce(SO_4)_5]2H_2O$-என்பது ஆரஞ்சு நிறப் படிகமாகும்.

சீரியம் (IV) சல்ஃபேட் ஆக்ஸிஜனேற்றியாகச் செயல் படுகிறது. இது நைட்ரைட்டை நைட்ரேட்டாக மாற்றுகிறது:



$$2Ce(SO_4)_2 + KNO_2 + H_2O \longrightarrow Ce(SO_4)_3 + KNO_3 + H_2SO_4$$

ஃபார்மிக் அமிலம், மீத்தைல் ஆல்கஹால், அசெட்டிக் அமிலம், ஆக்ஸாலிக் அமிலம் ஹைட்ரஸீன் ஆகியவையும் ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைகின்றன:



$$H_2C_2O_4 + 2Ce(SO_4)_2 \longrightarrow 2CO + Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4.$$

$$2N_2H_4 + 2Ce(SO_4)_2 \longrightarrow N_2 + Ce_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4$$

12-29. சீரியம் கார்பனேட்

சீரியம் (III) கார்பனேட் மட்டுமே தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது. ஒரு சீரியம் (III) உப்புக் கரைசலுடன் அம்மோனியம் கார்பனேட்டைச் சேர்த்தால் சீரியம் (III) கார்பனேட், $Ce_2(CO_3)_3\cdot 5H_2O$, நுண் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. மிகுதியான அம்மோனியம் கார்பனேட் சேர்க்கப்பட்டால் $NH_4Ce[CO_3)_2]\cdot 3H_2O$-என்னும் அணைவுச் சேர்மம் உண்டாகிறது. சோடியம், பொட்டாசியம் கார்பனேட்டுகளுடனும் இதனை யொத்த உப்புக்கள் உண்டாகின்றன.

12-30 சீரியம் ஆக்ஸலேட்

சீரியம் மூவிணைதிறன் நிலையில் மட்டுமே ஆக்ஸலேட்டை உண்டாக்குகிறது. ஆக்ஸாலிக் அமிலம் +4 சீரியத்தை உடனடியாக ஒடுக்கிவிடுகிறது. சீரியம் (III) ஆக்ஸலேட், $Ce_2(C_2O_4)_3\cdot 10H_2O$, ஒரு சீரியம் உப்புக் கரைசலுடன் ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தைச் சேர்க்கும்போது வெண்ணிறப் படிகங்களாக வீழ்படிகின்றது. இது ஏனைய அருமண் உலோக ஆக்ஸலேட்டுகளைப் போலவே நீரில் அநேகமாகக் கரையாதது மட்டுமின்றி, அமிலங்களிலும் மிகச் சிறிதளவே கரையும். நீரற்ற ஆக்ஸலேட் 100 மி.லி. நீரில் 25°-ல் 0·041 மி.கி. மட்டுமே கரையும்; 20°-ல் 100 மி.லி 1-நார்மல் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தில் 164 மி.கி. கரைகிறது. பொதுவாக, நீரில் அருமண் உலோக ஆக்ஸலேட்டுகளின் கரைதிறன் அந்த ஆக்ஸைடுகளின் காரத்தன்மை குறைவதற்கேற்ப

அதிகரித்துக் கொண்டே செல்லும்; ஆனால் அமிலங்களில் இவற்றின் கரைதிறன் எதிர் திசையில் அதிகரித்துக் கொண்டே செல்கிறது.

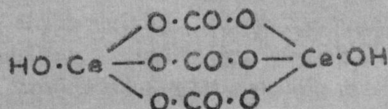
12-31. சீரியம் (III) பாஸ்ஃபேட், $CePO_4 \cdot 2H_2O$

ஒரு சீரியம் (III) உப்புக் கரைசலுடன் பாஸ்ஃபாரிக் அமிலம் அல்லது கார உலோக பாஸ்ஃபேட்டைச் சேர்க்கும்போது இச் சேர்மம் கிடைக்கிறது. சோடியம் பைரோ-பாஸ்ஃபேட்டைப் பயன்படுத்தி சீரஸ் பைரோ-பாஸ்ஃபேட்டை $Ce_4(P_2O_7)_3 \cdot 12H_2O$, வீழ்படிவாகப் பெறலாம். சீரியம் மெட்டா-பாஸ்ஃபேட்டும் $Ce(PO_3)_3$ தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது.

12-32. சீரியம் சல்ஃபைடு, Ce_2S_3

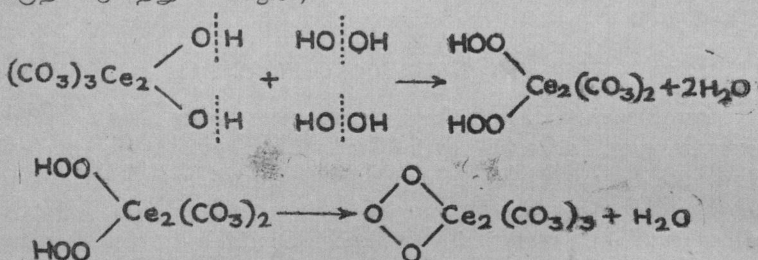
நீரற்ற குளோரைடு அல்லது சல்ஃபேட்டை ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடில் நன்கு சூடேற்றினால் இச்சல்ஃபைடு கிடைக்கிறது; இது கறுஊதா நிறத் தூளாகும். இத்தயாரிப்பின்போது வெப்ப நிலை குறைவாக இருப்பின் அதிக அளவு சல்ஃபரைக் கொண்டுள்ள Ce_2S_4 கறும்பழுப்புநிறத் தூளாக் கிடைக்கிறது. இதன் வேதியியல் பண்புகளும் காந்த ஏற்புத் திறனும் (magnetic susceptibility) இது Ce_2S_3–உடன் சல்ஃபர் கூடுவதால் தோன்றும் பாலி சல்ஃபைடு என்பதையும் இது மூவிணைதிறன் சீரியத்திலிருந்து பெறப்படுகிறது என்பதையும் காட்டுகின்றன. சுமார் 720°-ல் Ce_2S_4-சல்ஃபரை இழந்து Ce_2S_3-ஐத் தருகிறது. (லாந்தனம் உண்டாக்கும் பாலி-சல்ஃபைடான La_2S_4-இத்தகைய இணைதிறன் மாற்றங்களுக்கு ஆளாவதில்லை.)

சீரியம் (IV) கார்பனேட்டைத் தயாரிக்க முடிவதில்லை. சீரியம் (IV) உப்பிற்கும் சோடியம் கார்பனேட்டிற்கும் இடையே நிகழும் இரட்டைச் சிதைவின்போது உப்பு மூல கார்பனேட் உண்டாகிறது:



பொட்டாசியம் கார்பனேட்டின் அடர்வு கரைசலிலுள்ள சீரியம் (சீரஸ்) கார்பனேட் கரைசலுடன் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடைச் சேர்க்கும்போது ஆக்ஸிஜனேற்றம் நிகழ்ந்து இரத்தச் சிவப்பு நிறம் தோன்றுகிறது. தொடர்ந்து ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடைச் சேர்த்தால் இந்நிறம் ஆழ்ந்ததாகி, பின்னர் மங்கலாகி முடிவில் செம்பழுப்பு நிற வீழ்படிவு கிடைக்கிறது. இந்த சிவப்பு

திறக் கரைசல் பெர்-சீரிக் கார்பனேட்டாக இருக்கலாம் எனக் கருதப்படுகிறது. (Engler)



இச் சிவப்புநிறக் கரைசல் பொட்டாசியம் கார்பனேட்டின் அடர்வுக் கரைசலில் சீரிக் அம்மோனியம் நைட்ரேட்டும் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடும் வினைபுரிவதாலும் கிடைக்கிறது. இக்கரைசல் நிலையானது; இதனை ஆவியாக்கினுல் பொட்டாசியம் பெர்-சீரிக் கார்பனேட், $Ce_2O_4(CO_3)_2 \cdot 4K_2CO_3 \cdot 12H_2O$, செந்நிறப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இதுபோல சோடியம், ருபீடியம், அம்மோனியம் உப்புகளும் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன.

12-33. பகுப்பாய்வு

(1) தனிமத்தைக் கண்டறியும் பண்பறி பகுப்பாய்வு: சீரியம் உப்பு அம்மோனியம் குளோரைடு, அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடுக் கரைசல்களுடன் வெண்மையான வீழ்படிவைக் கொடுக்கிறது. இவ்வீழ்படிவு நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரையும். சீரியமும், தோரியமும் இணைந்து வருமாதலால் சீரியத்தினை வேறுபடுத்த பின்வரும் முறை கடை பிடிக்கப் படுகிறது.

சீரியம் ஹைட்ராக்ஸைடை நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்து பின்னர் ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தைச் சேர்க்கும் பொழுது சீரிய ஆக்ஸலேட் வெண்ணிற வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இந்த வீழ்படிவை அம்மோனியம் ஆக்ஸலேட்டுடன் சேர்க்கும்போது அதில் கரையாவிட்டால் சீரியம் உறுதிபடுத்தப் படுகிறது. தோரியம் ஆக்ஸலேட் அம்மோனியம் ஆக்ஸலேட்டில் கரையும். ஆனுல் சீரியம் ஆக்ஸலேட் அம்மோனியம் ஆக்ஸலேட்டில் கரையாமல் வீழ்படிவாகத் தங்கிவிடும்.

(2) எடையறிப் பகுப்பாய்வு: சீரியம் முதலில் பொட்டாசியம் புரோமேட்டினுல் Ce^{+4} ஆக மாற்றப்பட்டு பின்னர் பொட்டாசியம் அயோடேட் கரைசல் மூலம் சீரியம் அயோடேட்டாக வீழ்படிவாக்கப் படுகிறது. இதனை அதிக வெப்பப்படுத்தினுல் கிடைக்கும் திண்மம் சீரிக் ஆக்ஸைடு (CeO_2) இதன் எடையைக் கண்டுபிடித்து பின்னர் கொடுக்கப்பட்ட கரைசலிலுள்ள சீரியத்தின் எடையைக் காணலாம்.

13. ஆக்டினைடுகள்

[Actinides]

13-1 முன்னுரை

ஆக்டினைடு தனிமங்களும் அவற்றின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புகளும் அடுத்துள்ள அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளன.

நெப்டூனியம், புளூட்டோனியம் ஆகியவற்றின் பண்புகள் பற்றி நன்கு தெரிவதற்கு (1941) முன்னால் ஆக்டினியம் தோரியம், புரோட்டாக்டீனியம், யுரேனியம் ஆகியவை தனிம வரிச அட்டவணையில் அந்தந்த B-துணைத்தொகுதி (III-B, IVB, VB, VIB) கடைசி உறுப்புகளாக இடம் பெற்று வந்தன. இதற்கு சில சான்றுகளும் இருந்தன. யுரேனியமானது மாலிப்டினம், டங்ஸ்ட்டன் ஆகியவை போல மாறும் மின்னேற்றத்தைக் காட்டும் வகையில் சில அணைவுச் சேர்மங்களைத் தருகிறது; நிலையான 6+ எதிர் அயனியையும் உண்டாக்குகிறது. தோரியம் அநேகமாக எப்பொழுதும் 4+ மின்னேற்றத்தைக் கொண்டுள்ளது. எனவே இவை ஆறுவது, நான்காவது B-துணைத்தொகுதிகளில் பொருந்துவதாக காணப்பட்டன. ஆக்டினியத்தில் Ac III உள்ளதும், அதன் உப்புக்கள் லாந்தனம் உப்புக்களோடு ஒத்தவடிவுடைமை கொண்டிருப்பதும் இது மூன்றாவது தொகுதியில் இடம் பெறலாம் என்பதைக் காட்டின. புரோடாக்டீனியத்தைப் பற்றி ஏதும் அறியப்படவில்லை என்றே கூறலாம். 1940-ல் மாக்மில்லன் (McMillan) என்பவர் நெப்டூனியத்தையும் சீபோர்க் (Seaborg)கும் மற்றவர்களும் புளூட்டோனியம் முதலிய யுரேனியம்-கடந்த தனிமங்களையும் (transuranium elements) தயாரித்த பிறகு இத்தனிமங்களை தனி வகையீடு செய்வதற்கான சான்றுகள் கிடைத்தன. ஆக்டினியம் முதலான இத் தனிமங்கள் லாந்தனத் தொகுதி தனிமங்களோடு காட்டிய ஒப்புடைமையும் நன்கு தெரியவந்தது. எனவே இத் தனிமங்களெல்லாம் ஒன்றோடொன்று உறவு கொண்ட ஒரு குடும்பமாகக் கருதப்பட்டு ஆக்டினைடுகள் என அழைக்கப்படு

பெயர்	குறியீடு	அணு எண்	எலெக்ட்ரான் அமைப்பு
ஆக்டினியம் (Actinium)	Ac	89	$6d^1 . 7s^2$
தோரியம் (Thorium)	Th	90	$6d^2 . 7s^2$
புரோட்டாக்டீனியம் (Protactinium)	Pa	91	$5f^2 . 6d^1 . 7s^2$ $(5f^1 . 6d^2 . 7s^2)$
யுரேனியம் (Uranium)	U	92	$5f^3 . 6d^1 . 7s^2$
நெப்டூனியம் (Neptunium)	Np	93	$5f^4 . 6d^1 . 7s^2$ $(5f^5 \quad 7s^2)$
புளூட்டோனியம் (Plutonium)	Pu	94	$5f^6 \quad 7s^2$
அமெரிஷியம் (Americium)	Am	95	$5f^7 \quad 7s^2$
கியூரியம் (Curium)	Cm	96	$5f^7 . 6d^1 . 7s^2$
பெர்கிலியம் (Berkelium)	Bk	97	$5f^8 . 6d^1 . 7s^2$ $(5s^9 . \quad 7s^2)$
கலிஃபோர்னியம் (Californium)	Cf	98	$5f^{10} \quad 7s^2$
ஐன்ஸ்டீனியம் (Einstenium)	Es	99	$5f^{11} \quad 7s^2$
ஃபெர்மியம் (Fermium)	Fm	100	$5f^{12} \quad 7s^2$
மெண்டலீவியம (Mendelevium)	Md	101	$5f^{13} \quad 7s^2$
நோபிலியம் (Nobelium)	No	102	$5f^{14} \quad 7s^2$
லாரன்ஷியம் (Lawrencium)	Lw	103	$5f^{14} . 6d^1 . 7s^2$

கின்றன. இவற்றை இவ்வாறு வகைப்படுவதற்கு அடிப்படையாகக் கிடைத்த சில சான்றுகளாவன:

(i) அணுஎண் அதிகரிப்பிற்கேற்ப 3+ அயனியின் நிலைத் தன்மை அதிகரிப்பது.

(ii) டிரை-குளோரைடுகள், டை-யாக்ஸைடுகள் மற்றும் பல உப்புக்கள் அவற்றையொத்த லாந்தனச் சேர்மங்களோடு காட்டும் ஒப்புடைமை.

(iii) லாந்தனைடு சுருக்கத்திற்கு ஒப்பாக அணுஎண் அதிகரிக்கும்போது அயனி ஆரங்கள் குறைந்து வருவது.

(iv) இத்தனிமங்களுடைய உப்புக்களின் உட்கவர் (நிற)நிரல் (absorbtion spectra) லாந்தனேடு தொடரின் உப்புக்களை ஒத்திருப்பது, மற்றும்,

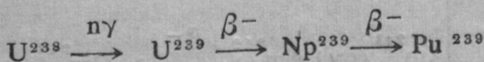
(v) அயனிகளின் காந்தச் சுழல்திறன் (magnetic moment) ஆகியனவாகும்.

மேற்கண்ட அட்டவணையில் காட்டியவாறு ஆக்டினைடுகளில் எலெக்ட்ரான்கள் $7s^2$ அமைப்பையும் 5f, 6d-ஷெல்களில் சிறிது மாறுபடும் இருப்பிடத்தையும் பெற்றுள்ளன என நம்பப்படுகிறது.

13-2. தோற்றம்

தோரியம் மோனஸைட் தாதுவிலிருந்து பெறப்படுகிறது. இத் தாது லாந்தனம், சீரியம் ஆகியவற்றின் பாஸ்ஃபேட்டாகும். இதில் 15% தோரியா உள்ளது. யுரேனியம் பிடச்பிளெண்டு தாதுவிலிருந்து தயாரிக்கப்படுகிறது.

ஆக்டினியம், தோரியம், புரோடாக்டீனியம், யுரேனியம் ஆகிய தனிமங்கள் U^{235}, U^{238}, Th^{232} என்னும் ஐசோடோப்புகள் நீண்ட அரைச்சிதைவு காலம் கொண்டிருப்பதாலேயே தோன்றிய நாள் முதலாக இந்நிலவுலகில் காணப்படுகின்றன எனலாம். யுரேனியம் கடந்த தனிமங்களின் நிலையான ஐசோடோப்புகள் மிகக் குறைந்த அரைச் சிதைவு காலமே கொண்டுள்ளன, எனவே ஆதியிலிருந்தே உள்ள (Primordial) இவற்றின் அளவுகள் மறைந்திருக்க வேண்டும் எனினும் யுரேனியம் கனிமங்களிலிருந்து நெப்டூனியமும் புளூட்டோனியமும் நுண்ணளவுகளில் பிரித்தெடுக்கப் பட்டுள்ளன,



$$U^{238} \xrightarrow{n\gamma} U^{239} \xrightarrow{\beta^-} Np^{239} \xrightarrow{\beta^-} Pu^{239}$$

இவ்வினையில் பங்கேற்கும் நியூட்ரான்கள் U^{235} தானுகவே பிளவுறுதலால் தோன்றியனவாகும். அல்லது யுரேனியக் கனிமங்களிலுள்ள இலேசான தனிமங்கள் (α, n) வினைக்காளாவதிலிருந்து பெறப்படுவனவாகும். தற்காலத்தில் அணுஉலைகளில் யுரேனிய எரிப்பொருள் தனிமங்களிலிருந்து நெப்டூனியமும் புளூட்டோனியமும் குறிப்பிடத்தக்க அளவுகளில் கிடைக்கின்றன. வெற்றுக் கண்களுக்கே புலனுகிற (macroscopic) அளவுகளில் கிடைக்கும் ஆக்டினைடுகளின் முக்கிய ஐசோடோப்புகளாவன:

13-3. ஆக்டினேடுகளின் ஐசோடோப்புகள்

ஐசோடோப்	அரைச்சிதைவு காலம்	பிறப்பிடம்
Ac^{227}	21·7 வரு	இயற்கையில்; $Ra^{226}(n\gamma)Ra^{227} \xrightarrow[41 \cdot 2 \text{நிமி}]{\beta-} Ac^{227}$
Th^{232}	$1 \cdot 39 \times 10^{10}$ வரு	இயற்கையில்; கிடைக்கும் அதிக அளவு 100%
Pa^{231}	$3 \cdot 28 \times 10^{5}$ வரு	இயற்கையில்; யுரேனியத் தாதுக்களில் யுரேனியத்தில் 0·34 P.P.M.
U^{235}	$7 \cdot 13 \times 10^{8}$ வரு	இயற்கையில்; கிடைக்கும் அதிகஅளவு 0·72%
U^{238}	$4 \cdot 50 \times 10^{9}$ வரு	இயற்கையில்; கிடைக்கும் அதிகஅளவு 99·274%
Np^{237}	$2 \cdot 20 \times 10^{6}$ வரு	$U^{235}(n\gamma)U^{236}(n\gamma)U^{237} \xrightarrow[6 \cdot 75 \text{ நாள்}]{\beta-} Np^{237}$
Pu^{238}	86·4 வரு	$Np^{237}(n\gamma)Np^{238} \xrightarrow[2 \cdot 1 \text{ நாட்கள்}]{\beta-} PU^{238}$
Pu^{239}	24,360 வரு	$U^{238}(n\gamma)U^{239} \xrightarrow[23 \cdot 5 \text{நிமி}]{\beta-} Np^{239} \xrightarrow[2 \cdot 35 \text{நாள்}]{\beta-} Pu^{239}$
Pu^{242}	$3 \cdot 79 \times 10^{5}$ வரு	Pu^{239} -ல் அடுத்தடுத்து (nγ) வினை
Am^{241}	458 வரு	$Pu^{239}(n\gamma)Pu^{240}(n\gamma)Pu^{241} \xrightarrow[13 \cdot 2 \text{ வரு}]{\beta-} Am^{241}$
Am^{243}	7951 வரு	Pu^{239} மீது அடுத்தடுத்து (nγ) வினை
Cm^{242}	162·5 நாள்	$Am^{241}(n\gamma)Am^{242} \xrightarrow[160 \text{ மணி}]{\beta-} Cm^{242}$
Cm^{244}	17·6 வரு	$Pu^{239}(4\,n\gamma)Pu^{243} \xrightarrow[5 \text{ மணி}]{\beta-} Am^{243}(n\gamma)^{*}$; $Cm^{244} \xleftarrow[26 \text{ நிமி}]{\beta-} Am^{244}$
Cf^{252}	2·2 வரு	Pu^{242} மீது அடுத்தடுத்து (nγ) வினை

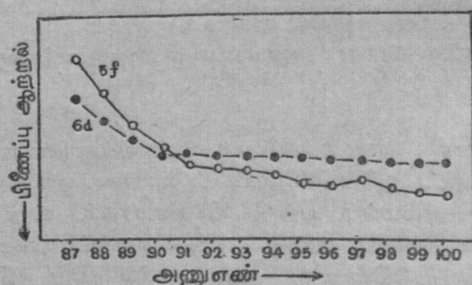
மேற்கூறியவை தவிர நீண்ட வாழ்வுக் காலமுடைய வேறுசில ஐசோடோப்புகளும் உள்ளன. (எ-டு): Cm^{248}; Es^{254}; Fm^{255}; ஆனால் இவை குறிப்பிடத்தக்க அளவுகளில் கிடைப்பதில்லை. Np^{237}; Pu^{239} ஆகியவை கிலோ-கிராம் அளவுகளில் கிடைக்கின்றன. Am^{241}; Pu^{242} Cm^{244} முதலியன 100கிராம் அதற்கு மேற்பட்ட அளவுகளில் கிடைக்கின்றன. Bk^{249}; Cf^{252} ஆகியவை மில்லிகிராம் அளவுகளில் கிடைக்கின்றன.

13-4. எலெக்ட்ரான் அமைப்புகள்-லாந்தனைடுகளுடன் ஒப்பீடு செய்தல்

நடுநிலையான, வாயு நிலையிலுள்ள அணுக்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புகள் அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளன. ஓரிருதனிமங்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு பற்றி நிச்சயமாகக் கூறுவதற்கில்லை. ஆக்டினைடு தனிமங்களில் பதினான்கு 5f-எலெக்ட்ரான்கள் படிப்படியாகச் சேர்க்கப்படுகின்றன; உண்மையில் இது தோரியத்தில் ($Z=90$) துவங்குவதில்லை. 103-வது தனிமத்தில் 5f-ஷெல் முழுமையாக நிரம்புகிறது. 104-வது தனிமம் தனது பண்புகளில் ஹாஃப்னியத்தை ஒத்திருக்க வேண்டும்.

f-ஷெல்கள் படிப்படியாக நிரப்பப்படுவதால் ஆக்டினைடுகள் லாந்தனைடுகளைப் பெரிதும் ஒத்துள்ளன. இவ்வாறாக ஆக்டினியமும் லாந்தனமும் இரண்டு தொடர்களிலும் ஒத்த இடத்தையே வகிக்கின்றன. ஆக்டினைடுகள், லாந்தனைடுகள் ஆகியவற்றிடையே பல ஒத்த தன்மைகள் இருந்த போதிலும் முக்கியமான வேறுபாடுகளும் உள்ளன. 4f-எலெக்ட்ரான்களுடன் ஒப்பிடும்போது 5f எலெக்ட்ரான்கள் குறைந்த பிணைப்பாற்றலும் (Binding energy) திறன் குறைந்த திரையிடு விளைவும் (Screening effect) கொண்டிருப்பதால் இவ்வேறுபாடுகள் தோன்றுகின்றன. லாந்தனைடுகளுக்கு முன்புள்ள தனிமங்களில் 4f ஆர்பிட்டல்கள் அதிகமான ஆற்றலைக் கொண்டுள்ளன. 5s-, 5p-ஷெல்களுக்குப் புறவெளியில் நீண்டு அமைந்துள்ளன. (extend Spatially). ஆனால் சீரியத்திற்கு பிறகு இவை குறைந்த ஆற்றலையுடைய உள் ஆர்பிட்டல்களாக உள்ளன. உள் ஆர்பிட்டல்கள் எளிதில் அணுகக்தக்கன அல்ல; ஆதலால் பிணைப்புகளை உண்டாக்குவதில் ஈடுபடமுடியாது. எனவே லாந்தனைடு தனிமங்கள் அணைவுச் சேர்மங்களைத் தருவதில்லை; 4f ஆர்பிட்டல்கள் ஈடுபடும் சகபிணைப்புச் சேர்மங்களையும் உண்டாக்குவதில்லை.

இதே போல 5f ஆர்பிட்டல்களிலும் வெளி ஆர்பிட்டல்கள் உள் ஆர்பிட்டல்களாக மாற்றம் அடைகின்றன தோரியத்திலும் அநேகமாக புரோட்டாக்டீனிஷியத்திலும் 5f-எலெக்ட்ரான்கள் இல்லையென்று நம்பப்படுகிறது. மிகக் குறைந்த வலிவுடன் பிணைக்கப்பட்டுள்ள 5f-6d-எலெக்ட்ரான்களின் பிணைப்பாற்றல் களைக் கீழேயுள்ள படம் ஓரளவு சித்தரிக்கிறது (Katz & Seaborg, 1957). அணு எண் அதிகரிக்கும்போது 6d-ஷெல்லுடன் ஒப்பு



படம்-67. எலெக்ட்ரான்களின் பிணைப்பாற்றல்

நோக்க 5f-ஷெல் படிப்படியாக ஆற்றலில் குறைந்து கொண்டே செல்லுகிறது. ஆற்றலில் குறைவதும் அளவில் சுருங்குவதும் 4f-ஆர்பிட்டல்களில் போன்று 5f-ஆர்பிட்டல்களில் திடீர் வீழ் வானதல்ல. 6s, 6p ஆர்பிட்டல்களை ஒப்புநோக்க 5f ஆர்பிட் டல்கள் அதிகமான புறவெளிப்பரவுதல் spatial extension) உடையவை; இது 5s, 5p ஆர்பிட்டல்களை ஒப்புநோக்க 4f-ஆர்பிட் டல்களின் விரிவை விட அதிகமாகும். 5f-ஆர்பிட்டல்களின் அதிகமான புறவெளிப் பரவுதல் சோதனை மூலம் காட்டப் பட்டுள்ளது.

ஆக்டினைடு தொடரில் 5f, 6d, 7s மற்றும் 7p ஆர்பிட்டல்களின் ஆற்றல்கள் குறிப்பிட்ட அணு எண்களின் வரிசையினுள்ளே (U–Am) ஒன்றோடொன்று ஒப்பிடக் கூடியனவாக உள்ளன; எனவே ஆர்பிட்டல்கள் புறவெளியில் மேற்பொருந்தும் போது ஏதாவது ஒன்று அல்லது எல்லா ஆர்பிட்டல்களும் ஈடுபடும் பிணைப்பு உண்டாகலாம். எனவே லாந்தனைடுகளை விட ஆக்டி னைடுகள் அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்க முடிகிறது. ஹாலைடு, சல்ஃபேட் மற்ற அயனிகளுடன் மட்டுமின்றி அல்க்கைல் பாஸ் ஃபின்கள், தயோ ஈதர்கள் போன்ற π-பிணைப்பு உடைய ஈந்தனை களுடனும் ஆக்டினைடுகள் அணைவுச் சேர்மங்களைத் தருகின்றன.

13-5. அயனி ஆரங்கள்

ஆக்டினைடு தனிமங்களின் அயனி ஆரங்கள் X-கதிர் ஆய்வுகளிலிருந்து பெறப்பட்டுள்ளன;

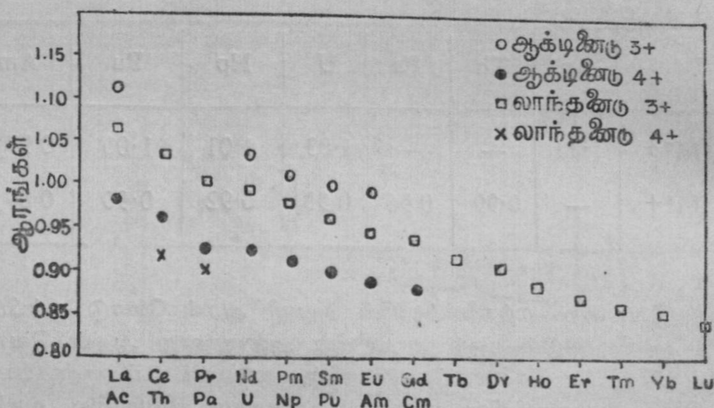
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am
M^{3+}	1·11	—	—	1·03	1·01	1·00	0·99Å
M^{4+}	—	0·99	0·96	0·93	0·92	0·90	0·89Å

இவற்றை லாந்தனைடுகளின் அயனி ஆரங்களோடு ஒப்பிட்டு நோக்கவேண்டும். ஓர் அயனியின் அளவானது அதன் வெளித் தடத்திலுள்ள எலெக்ட்ரான்களின் குவான்ட்டம் எண்களையும் பயனுடைய கருவியின் மின்னேற்றத்தையும் (effective nuclear charge) பொருத்ததாகும். இத் தனிமங்களின் 3+ அயனிகளில் வெளித்தடத்திலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள், நிரம்பிய 6p-ஷெல்லில் உள்ளன. 5f-ஷெல்லிலுள்ள கூடுதலான எலெக்ட்ரான்களின் திரையிடும் விளைவு அதிகரித்து வரும் கருவியின் மின்னேற்றத்தை ஈடு செய்ய முடியாமற் போவதால் அணுஎண் அதிகரிப்பிற்கேற்ப கருவியின் மின்னேற்றமும் உயர்ந்துகொண்டே செல்கிறது. லாந்தனைடு சுருக்கத்தினையொத்த 'ஆக்டினைடு சுருக்கம்' (actinide contraction) காணப்படுகிறது. இது ஆக்டினியத்திலிருந்து 5f-ஷெல் படிப்படியாக நிரம்பிக் கொண்டு செல்லுவதையே காட்டுகிறது. ஆக்டினைடுகளில் சுருக்கம் மிக விரைவாக ஏற்படுகிறது. கீழ்க்காணும் வரைபடம் அயனி ஆரங்களை ஒப்பிட்டுக் காட்டுகிறது (படம் 68).

13-6. ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள்

லாந்தனைடுகளைப்போல ஆக்டினைடுகளிலும் மேலோங்கி நிற்கும் (dominant) ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை +3 ஆகும். இந்நிலையில் லாந்தனைடுகளும் ஆக்டினைடுகளும் ஒத்த செயற்பாடுடையவை. தோரியத்திற்கும் புரோட்டாக்டீனியத்திற்கும் +3 நிலை முக்கியமானதல்ல; இவைகளில் முறையே +4, +5, ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள் மேலோங்கி நிற்கின்றன. எனவே தோரியம் ஓரளவிற்கு ஹாஃப்னியத்தையும், புரோட்டாக்டானியம் டான்ட்டலத்தையும்

ஒத்துள்ளன. இதனால் இத் தனிமங்கள் முறையே IVB, VB துணைத் தொகுதிகளில் இடம்பெற வேண்டுமா வேண்டாமா என்ற விவாதம் எழுந்தது.



படம் 68. ஆக்டினைடு, லாந்தனைடு அயனிகளின் ஆரங்கள்

ஆக்டினைடு தனிமங்களின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகள்

Ac	Th	Pa	U	NP	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md
—	(2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	(3)	(3)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	(4)	(4)	4				
		(5)	(5)	(5)	(5)	(5)						
			(6)	(6)	(6)	(6)						

ஒன்றோடொன்று நெருங்கிய தொடர்புடைய தனிமங்களாக விளங்கும் U, Np, Pu, Am ஆகியவற்றில் உயர்ந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையின் நிலைத்தன்மை குறைந்துள்ளது. இவ்வீழ்ச்சியை கரைசலிலுள்ள அயனிகளின் ஒடுக்க மின்னழுத்தங்களிலிருந்தும்(Reduction

Potentials) ஹாலைடுகள் போன்ற எளிய சேர்மங்களிலிருந்தும் அறியலாம். ஹாலைடுகளில் உயர் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலையுடையவை இல்லை (எ-டு: $PuCl_5$); அல்லது அவற்றைத் தயாரிக்க தீவிரச் செயல் திறமுடைய சூழ்நிலைகள் தேவைப்படுகின்றன (எ–டு: AmF_6).

ஆக்டினைடு தனிமங்கள் எதிர் அயனி வகை மாதிரிகளை (cationic species) உண்டாக்குகின்றன. அவற்றில் முக்கிய மானவை M^{3+}, M^{4+}, MO_2^{+}, MO_2^{2+} ஆகும். இவை முறையே +3-யிலிருந்து +6 ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளிலிருப்பனவாகும். ஓரே வகையைச் சேர்ந்த பல சேர்மங்களும் ஒத்த வடிவுடைமை கொண்டுள்ளன. ஆக்ஸோ-அயனிகளான MO_2^{+}, MO_2^{2+} ஆகியவை M–Oபிணைப்பின் வலுவைப் பொருத்தவரை சிறப்பான நிலைத் தன்மை உடையவை; வேறுசில ஆக்ஸோ-அயனிகளைப் போலல்லாது பல்வேறு வேதியியல் வினைகளிலும் அவை விடாப்பிடியாயிருக்கின்றன. (persist) நீரியக் கரைசல்களில் UO_2^{2+}, PuO_2^{2+} அயனிகளின் நிலைத்தன்மையை $H_2{}^{18}O$-உடன் நிகழும் பரிமாற்றத்திற்கான மிக நீண்ட அரை-வாழ்வு காட்டுகிறது. ($>10^4$ மணி); இந்தப் பரிமாற்றம் ஒடுக்கப்பட்ட நிலைகளின் முன்னிலையில் வினை வேகமாற்றமடைகிறது.

பல்வேறு எதிர்அயனிகள் இருப்பதால் U, Np, Pu, Am ஆகியவற்றின் கரைசல்களைப் பற்றிய வேதியியல் சிக்கல் நிறைந்ததாக உள்ளது, புளூட்டோனியத்தின் கரைசல் குறிப்பிடத்தகுந்த அயர்வுடையதாக இருக்கும்போது அது நான்கு ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளிலும் ஒருங்கிருக்க முடியும் (co-exist).

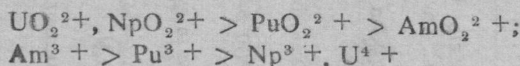
பல்வேறு ஆக்டினைடு அயனிகளின் ஒப்பீடு அடுத்த பக்கத்தில் தரப்பட்டுள்ளது.

நீரியக் கரைசலிலுள்ள முக்கிய ஆக்டினைடு அயனிகள்

அயனி	நிறம்	தயாரிப்பு	நிலைத்தன்மை
U^{3+}	செம்பழுப்பு	UO_2 மீது Na (அ) Zn/Hg	நீரினுல் மெதுவாகவு; காற்றில் விரைவாகவும் U^{4+} ஆக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைதல்
Np^{3+}	கறும் ஊதா	H_2 (pt) (அ) மின்பகுப்பு	நீரில் நிலையானது; காற்றினுல் Np^{4+} ஆக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைதல்
Pu^{3+}	நீலங்கலந்த ஊதா	உயர் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளுடன் SO_2, NH_2OH வினைபுரிதல்	நீரிலும் காற்றிலும் நிலையானது; எளிதில் Pu^{4+}-ஆக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைதல்
Am^{3+}	இளஞ்சிவப்பு (பிங்க்)	உயர் ஆக்ஸிஜனேற்றநிலைகளுடன் SO_2 I^- வினைபுரிதல்	நிலையானது; ஆக்ஸிஜனேற்றமடைவது எளிதன்று
Cm^{3+}	வெளிர் மஞ்சள்	....	நிலையானது; வேதியியல் முறைகளினுல் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைவதில்லை
U^{4+}	பச்சை	U^{3+} மீது காற்று (அ) ஆக்ஸிஜன்	நிலையானது; காற்றினுல் மெதுவாக UO_2^{2}-ஆக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைதல்
Np^{4+}	மஞ்சள் கலந்த பச்சை	H_2SO_4- யிலுள்ள $NpSO_2^+$ மீது SO_2	நிலையானது; காற்றில் மெதுவாக NpO_2^+-ஆக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைதல்

Pu^{4+}	மஞ்சள் பழுப்பு (Tan)	$PuO^2{}_2{}^+$ மீது So_2(அ)NO_2^-	6M-அமிலத்தில் நிலையானது, குறைந்த அமிலத்தில் Pu^{3+}, PuO_2^{2+}-ஆக சரிவிகிதச் சிதைவு அடைதல்
Am^{3+}	இளஞ் சிவப்பு (பிங்க்)	NH_4F - ல் Am $(OH)_4$…	15M - NH_4F -ல் நிலையானது, I^- -ஆல் ஒடுக்கமடைகிறது
Cm^{4+}	வெளிர் மஞ்சள்	CsF - ல் Cm_4F	25°-ல் ஒரு மணி நேரம் மட்டுமே நிலைத்திருக்கும்
UO_2^+	?	நிலையற்றது	PH 2-4-ல் அதன் நிலைத்தமை அதிகம்; U^{4+} UO_2^{2-} ஆக சரிவிகிதச் சிதைவு அடைதல்
NpO_2^+	பச்சை	Np^{4+} சூடான HNO_3	நிலையானது; வீரிய அமிலத்தில் மட்டுமே சரிவிகிதச் சிதைவுறும்
PuO_2^+	?	PuO_2^{2+} மீது NH_2OH	எப்பொழுதும் சரிவிகிதச் சிதைவடையும்
AmO_2	வெளிர் மஞ்சள்	Ocl- உடன் Am^{3+}	வீரிய அமிலத்தில் சரிவிகிதச் சிதைவுறுதல்
UO_2^{2+}	மஞ்சள்	HNO_3-உடன் U^{4+} ஆக்ஸிஜனேற்றமடைதல்	மிக்க நிலையானது; ஒடுக்குவது கடினம்
$NpO^2{}^+{}_2$	இளஞ்சிவப்பு (பிங்க்)	குறைந்த ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளை MnO_4^-, O_3, BrO_3, Ce^{4+} போன்றவற்றுடன் ஆக்ஸிஜனேற்றம் செய்தல்	நிலையானது எளிதில் ஒடுக்கப்படுகிறது
PuO_2^{+4}	மஞ்சள்கலந்த இளஞ் சிவப்பு		நிலையானது; கடினமின்றி ஒடுக்கப்படலாம்
AmO_2^{2+}	ரம் (Rum)		ஒடுக்கப்படுகிறது.

முக்கியமான அயனிகளின் நிலைத் தன்மையானது,



$UO_2^{2+}, NpO_2^{2+} > PuO_2^{2+} > AmO_2^{2+};$
$Am^{3+} > Pu^{3+} > Np^{3+}, U^{4+}$

என்ற வரிசையிலுள்ளது. எனவே தக்கவாறு ஆக்ஸி ஜனேற்றிகள் அல்லது ஒடுக்கிகளைக் கையாண்டு இத் தனிமங்களை பல்வேறு ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளிலும் கரைசலில் உண்டாக்க இயலும். பின்னர் அவற்றை வீழ்படிவாக்குதல் அல்லது கரைப்பானைக் கொண்டு வேருக்கல் மூலம் பிரித்து விடலாம்.

கரைப்பான்களைக் கொண்டு பிரித்தல்: ஆக்டினைடு அயனிகளை, MO_2^{2+}, நைட்ரேட் கரைசல்களிலிருந்து கரிமக் கரைப்பான் களைக் கொண்டு பிரிக்கலாம். M^{4+} அயனிகளை 6M-நைட்ரிக் அமிலக் கரைசல்களிலிருந்து டிரை-பியூட்டைல் பாஸ் ஃபேட்டைப் (மண்ணெண்ணெயில் வைக்கப்பட்டுள்ளது) பயன் படுத்திப் பிரித்தெடுக்கலாம். இதே போல M^{3+} அயனிகளையும் பிரிக்கலாம். இவ்வாருக, அடுத்தடுத்துள்ள ஆக்டினைடுகளை தக்க சூழ்நிலைகளை உருவாக்கி பிரிக்க முடியும்.

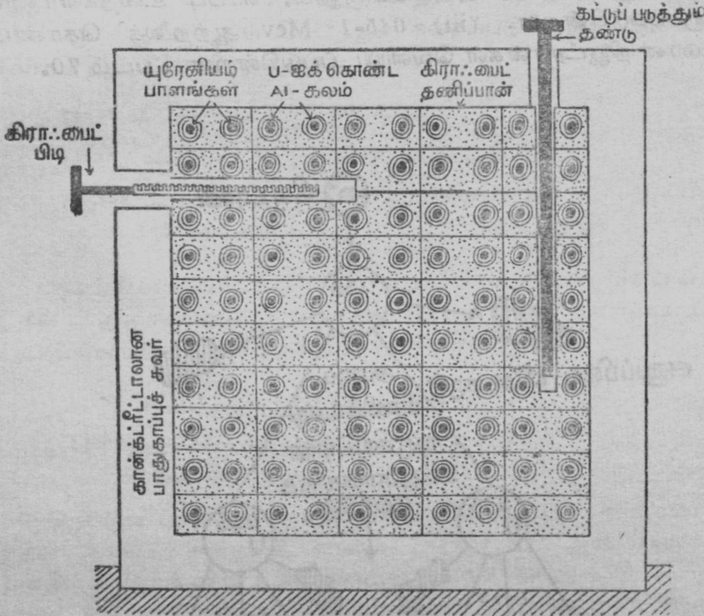
வீழ்படிவாக்கல்: வேறுபட்ட அமிலத் தன்மையுடைய கரைசல் களிலிருந்து M^{3+}, M^{4+} ஆகியவை கரையாத ஃபுளூரைடுகளாக அல்லது பாஸ்ஃபேட்டுகளாக வீழ்படிவாகின்றன. உயர் ஆக்ஸி ஜனேற்ற நிலைகள் வீழ்படிவுகளைத் தருவதில்லை; அல்லது, அயனிச் சேர்மங்களை உண்டாக்குவதன் மூலம் வீழ்படிவாக்குதல் தடுக்கப் படுகிறது.

அயனிப் பரிமாற்று முறை: இது மிகக் குறைந்த அளவிலுள்ள பொருட்களையும் பிரிப்பதற்குப் பயன்படும் சிறந்த முறையாகும். எடுத்துக் காட்டாக Pu^{4+} அடங்கிய யுரேனைல் நைட்ரேட் கரைசலிலிருந்து மீத்தைல் ஐஸோ-பியூட்டைல் கீட்டோன் முறையைப் பயன்படுத்தி புளூட்டோனியத்தைப் பிரித் தெடுக்கலாம்.

13-7. அணு உலையிலிருந்து யுரேனியம்-கடந்த தனிமங்கள்

புளூட்டோனியம் பெரும்பாலும் முழுவதுமே அணு உலைகளி லிருந்து தயாரிக்கப்படுகிறது. அணுவின் பிளவால் உண்டாகும் ஆற்றலைப் பயன்படுத்தக்கூடிய நிலைக்குக் கொண்டு வருவதற்கு அணு உலை (Nuclear reactor) பயன்படுத்தப்படுகிறது. அணுப் பிளவினல் நியூட்ரான் துகள்களை வெளியிட்டுக் கொண்டிருக்கும் பொருள் அணு உலையின் உள்ளகம் (Core) அல்லது எரிமம் (fuel) எனப்படும். வெளிவரும் நியூட்ரானின் வேகம் குறைவாக

இருந்தால்தான் அதனைக் கருமாற்றத்திற்கு நன்கு பயன் படுத்தலாம். எனவே வேகத்தைக் குறைப்பதற்கு-கிராஃபைட் தண்டுகளை அல்லது-கனநீரை எரிமத்தைச் சுற்றிலும் வைக்கிறார் கள். கிராஃபைட் தண்டுகளைத் தணிப்பானாக (Moderator)க் கொண்ட அணு உலையை அணு அடுக்கு (Atomic pile) என அழைப்பர். இதனை அணு ஆற்றலைக் கட்டுப்படுத்தி இயக்கும் பொறிநுட்பம் எனவும் கூறலாம் (படம். 69).

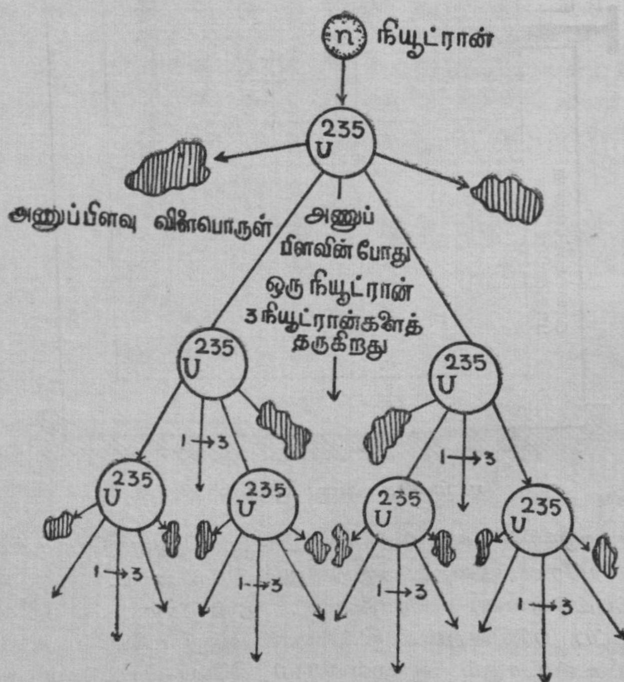


படம் 69. அணு அடுக்கு

அணு அடுக்கில் அலுமினியம் உருளைகளினுள் பொருத்தப் பட்டுள்ள யுரேனியத்தைச் சுற்றி தூய கிராஃபைட் தண்டுகள் அமைக்கப்பட்டுள்ளன. கிராஃபைட் தண்டுகள் காற்றினால் குளிர்விக்கப்ப படுகின்றன. இவ்வகை அணு உலையில் அணுப் பிளவினால் உண்டாகும் ஆற்றல் 6000 கிலோ-வாட்டுகள் அள வினதாக இருக்கும். நியூட்ரான் பாய்வின் (neutron flux) உச்ச அளவு செகண்டிற்கு 10^{11}-10^{12}-நியூட்ரான்கள் / செமீ^{2} (neutrons Per Cm^2 Per Sec) ஆகும். நியூட்ரான் வேகத்தைக் கட்டுப் படுத்துவதற்காக காட்மியம் தண்டுகள் வேண்டும்போது தாமாகவே அடுக்கினுள்ளே சொருகும்படி அமைக்கப்பட்டுள்ளன. காட்மியம் நியூட்ரானை உறிஞ்சும் இயல்புடையது: இதற்கு

கட்டுப்படுத்தும் தண்டு (Control rod) எனப் பெயர். இந்த அடுக்கு அமைப்பினைச் சுற்றி தடிமன கான்க்ரீட் பூச்சு தரப்பட்டுள்ளது.

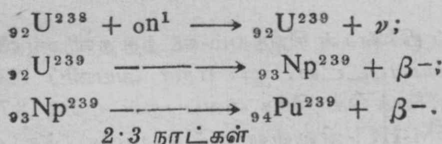
அணு உலையில் நிகழும் அணுக்கரு மாற்றங்களாவன: (1) ஒரு நியூட்ரானை உறிஞ்சுவதால் யுரேனியம் ^{235} ஐசோடாப் (U^{235}) நிலையற்றதாகிறது. இதனால் (i) பிளத்தல் ஏற்பட்டு இரு துண்டுகளாக (fragments)ப் பிரிகிறது; (ii) γ-கதிர்கள் வெளிப்பட்டு அவை அணு அடுக்கு அமைப்பினாலும், காப்பு உறைகளாலும் உறிஞ்சப்படுகின்றன. (iii) 0·5-1 Mev ஆற்றலைக் கொண்ட வேகமான நியூட்ரான்கள் வெளியிடப்படுகின்றன படம் 70.



படம் 70. அணுப்பிளவின் சங்கிலித் தொடர்வினை

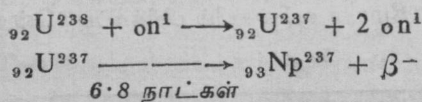
(2) வேகமான நியூட்ரான்கள் கார்பன் கருவுடன் மோதி. தங்கள் ஆற்றலை இழந்து மீண்டும் யுரேனியம் தண்டுகளுக்குத் திரும்புகின்றன.

(3) நியூட்ரான்களின் வேகம் குறைவதால் அவை பிடிபடுவது (capture) எளிதாகிறது. அவற்றை (i) யுரேனியம் 238-ஐசோடோப் (U^{238}) உறிஞ்சி புளூட்டோனியத்தை (Pu^{239}) உண்டாக்குகிறது, (ii) யுரேனியம்^{235} ஐசோடோப் (U^{235}) உறிஞ்சுவதால் கூறுகளாகப் பிளவுபடுகிறது. பிளத்தலின்போது உறிஞ்சப்பட்ட ஒவ்வொரு நியூட்ரானுக்கும் சுமார் 2·5 புது நியூட்ரான்கள் வீதம் தோன்றுகின்றன. புதிதாக உண்டாகும் ஒவ்வெரு நியூட்ரானும் U^{235}-ஆல் கவரப்படுகிறது. இவ்வாறாக தொடர்ந்து வினை நிகழ்கிறது.



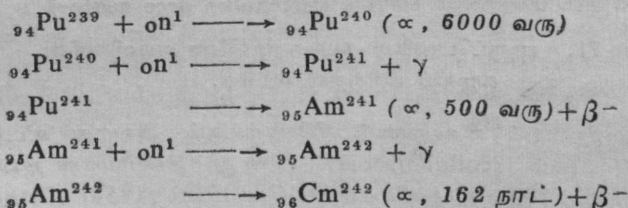
$$_{92}U^{238} + {}_0n^1 \longrightarrow {}_{92}U^{239} + \gamma;$$
$$_{92}U^{239} \longrightarrow {}_{93}Np^{239} + \beta^-;$$
$$_{93}Np^{239} \xrightarrow[\text{2·3 நாட்கள்}]{} {}_{94}Pu^{239} + \beta^-.$$

புளூட்டோனியம் ($_{94}Pu^{239}$) ஆல்ஃபாத் துகளை வெளியிடும்; இதன் அரைச்சிதைவுக் காலம் $2 \cdot 1 \times 10^4$ ஆண்டுகளாகும். நெப்டுனியமும் ($_{93}Np^{237}$) சிறிது உண்டாகிறது.



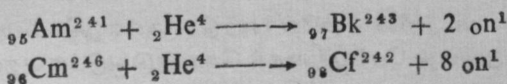
$$_{92}U^{238} + {}_0n^1 \longrightarrow {}_{92}U^{237} + 2\,{}_0n^1$$
$$_{92}U^{237} \xrightarrow[\text{6·8 நாட்கள்}]{} {}_{93}Np^{237} + \beta^-$$

நெப்டுனியம் ஆல்ஃபாத் துகளை வெளியிடும் தனிமமாகும். இதன் அரைச் சிதைவுக் காலம் $2 \cdot 25 \times 10^6$ ஆண்டுகளாகும். β–கதிர் உமிழும் வினைத்திறமுடைய $_{92}Np^{239}$-ன் அரைச் சிதைவுக் காலம் 2·3 நாட்கள் மட்டுமேயாகும். அமெரிஷியம், கியூரியம் ஆகியவை (n,γ) வினைகளால் உண்டாகின்றன.



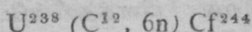
$$_{94}Pu^{239} + {}_0n^1 \longrightarrow {}_{94}Pu^{240}\ (\alpha,\ 6000\ \text{வரு})$$
$$_{94}Pu^{240} + {}_0n^1 \longrightarrow {}_{94}Pu^{241} + \gamma$$
$$_{94}Pu^{241} \longrightarrow {}_{95}Am^{241}\ (\alpha,\ 500\ \text{வரு}) + \beta^-$$
$$_{95}Am^{241} + {}_0n^1 \longrightarrow {}_{95}Am^{242} + \gamma$$
$$_{95}Am^{242} \longrightarrow {}_{96}Cm^{242}\ (\alpha,\ 162\ \text{நாட்}) + \beta^-$$

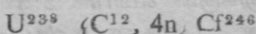
சைக்ளோட்ரானால் முடுக்கமடைந்த α-துகள்களைப் பயன்படுத்தி புளூட்டோனியம், அமெரிஷியம், கியூரியம், பெர்க்கிலியம் கலிஃபோர்னியம் ஆகியவற்றைத் தயாரிக்கலாம்.



$$_{95}Am^{241} + {}_2He^4 \longrightarrow {}_{97}Bk^{243} + 2\,{}_0n^1$$
$$_{96}Cm^{246} + {}_2He^4 \longrightarrow {}_{98}Cf^{242} + 8\,{}_0n^1$$

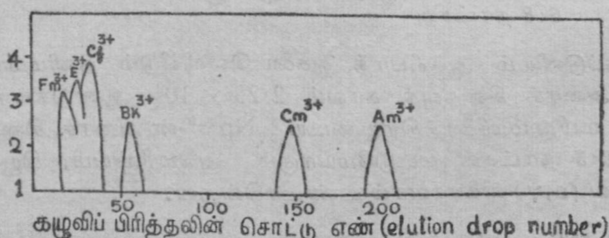
மேலுறை நீக்கப்பட்ட (stripped) கார்பன் அணுக்களை ($C^{6}+$) சைக்ளோட்ரானில் முடுக்கமடையச் செய்த பின்னர் பயன்படுத்தி அண்மையில் சில தனிம மாற்றங்கள் (transmutations) நிகழ்த்தப் பட்டுள்ளன. சில எடுத்துக்காட்டுகளாவன:


U^{238} (C^{12}, 6n) Cf^{244}


U^{238} (C^{12}, 4n) Cf^{246}

13-8. அயனிப் பரிமாற்றுப் பிசின்களைப் பயன்படுத்தி தனிமங் களைப் பிரித்தல்

அயனிப் பரிமாற்றுப் பிசின்கள் கியூரியம்-கடந்த தனிமங்களைக் கண்டுபிடிப்பதற்காகப் பயன்பட்டன. ஓர் எதிர் அயனிப் பிசின் டிரை-குளோரோ எத்திலீனைக் கொதிக்க வைப்பதன் மூலம் 87°-ல் வைக்கப்படுகிறது. 0·05M-HCl-விலுள்ள யுரேனியம்-கடந்த தனி மங்களின் கரைசலில் 0·1 மி.லி பிசினைக் கொண்ட பத்தியின் (column) மீது ஊற்றப்படுகிறது. அம்மோனியம் சிட்ரேட் அல்லது அம்மோனியம் α-ஹைட்ராக்ஸி பியூட்ரேட்டைக் கொண்டு உரு விளக்கம் (elution) செய்யும்போது 3+ அயனிகள் | அணுஎண்களுக்குத் | தலைகீழான வரிசையில் பிரிக்கப்படுகின்றன (படம் 71).



படம் 71. புளுட்டோனியம்-கடந்த மூவிணை அயனிகளின் கழுவிப் பிரித்தல் வரிசை.

இம்முறையைக் கையாண்டு சிபோர்க்கும் அவரது உடனு ழைப்பாளர்களும் (colloborators) 99-வது தனிமமான ஐன்ஸ் டீனியம் (1952) 100-வது தனிமமான ஃபெர்மியம் (1954) 101-வது தனிமமான மெண்டலீவியம் (1955) ஆகியவற்றைப் பிரித்தனர். அண்மையில் 102, 103-வது தனிமங்களும் கண்டறியப்பட்டுள்ளன.

13-9. உலோகங்கள்

ஆக்டினைடுகளை அவற்றின் குளோரைடு அல்லது ஃபுளூ ரைடைச் சோடியம் அல்லது பேரியத்தைக் கொண்டு ஒடுக்குவதன்

மூலம் பிரிக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக, நெப்டூனியத்தை அதன் டிரை-ஃபுளூரைடை 1200°-ல் பேரியம் ஆவியுடன் சேர்த்து ஒடுக்கித் தயாரிக்கலாம். இவ்வுலோகங்கள் வெள்ளி போன்ற வெண்ணிற முடையவை. இவை, தோரியம், அமெரிஷியம் நீங்கலாக, உயர்ந்த அடர்த்தி கொண்டவை.

ஆக்டினைடுகளின் அணுப் பருமன்கள்

Th	Pa	U	Np	Pu	Am
21	14·7	13	13·5	12·1	23

அமெரிஷியத்தில் அணுப் பருமனில் ஏற்படும் திடீர் அதிகரிப்பு இதனை யொத்த லாந்தனைடான யுரோப்பியத்தில் ஏற்படும் அதிகரிப்பைப் போன்றன.

யுரேனியம் வினைத்திற மிக்கது. ஃபுளூரினில் தானாகவே தீப்பற்றி எரியும்; சுமார் 250°-ல் குளோரின் புரோமின், அயோடின் ஆவிகளுடன் தீப்பற்றி எரிகிறது. 500°-ல் சல்ஃபருடனும், 100°-ல் நைட்ரஜனுடனும் கூடுகிறது. இவ்வுலோகம் ஹைட்ரோ குளோரிக், சல்ஃபியூரிக் அமிலங்களில் கரைந்து U^{IV} உப்புக்களைத் தருகிறது. இது நைட்ரிக் அமிலத்தில் செயலறு நிலையை அடைகிறது.

13-10. ஆக்ஸைடுகளும் ஹைட்ராக்ஸைடுகளும்

ஆக்டினைடு தொடரில் கியூரியம் வரையிலுள்ள உலோகங்களின் நைட்ரேட்டுகளைச் சுட்டெரித்தால் அவற்றின் டை-யாக்ஸைடுகள் உண்டாகின்றன; யுரேனியத்தில் மட்டும் U_3O_8 கிடைக்கிறது. U_3O_8-ஐ ஹைட்ரஜனில் ஒடுக்கி யுரேனியம் டை-யாக்ஸைடை தயாரிக்கலாம். டை-யாக்ஸைடுகள் ஃபுளூரைட் உள்ளமைப்பு கொண்டுள்ளன. உலோகங்களின் மீது மோனாக்ஸைடுகளின் (UO, NpO, PuO, AmO) படலம் உண்டாவதற்கான சான்றுகளும் கிடைத்துள்ளன; இவை NaCl படிகக் கூட்டமைப்பு கொண்டுள்ளவை. கியூரியம் Cm_2O_3 என்ற ஆக்ஸைடைத் தருகிறது. புளூட்டோனியமும் இதே போன்ற ஆக்ஸைடைக் கொடுக்கிறது. U_3O_8-ஐ ஒத்த நெப்டூனியம் ஆக்ஸைடு, NP_3O_8, தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது.

Np, Pu, Am ஆகியவற்றின் உப்புக் கரைசல்களுடன் அம்மோனியாவைச் சேர்க்கும்போது முறையே $NP(OH)_4$. $Pu(OH)_4$–$Pu(OH)_3$ ஆகியவற்றின் கலவை $Am(OH)_3$ முதலியவை கிடைக்கின்றன. புளூட்டோனியத்திற்குப் பின்னுள்ள ஆக்டினைடுகளின் டிரை–யாக்ஸைடுகள், $M(OH)_3$ மட்டுமே பிரித்தெடுக்கத்தக்க அளவு நிலையானவை.

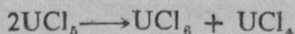
யுரேனியமானது மோனோ-டை, டிரை-டெட்ரா-, பென்டா, ஹெக்ஸா–யுரேனேட்டுகளைக் கொடுக்கிறது. $M_2U_2O_7$ என்னும் வாய்பாடுடைய டை-யுரேனேட்டுகளும் உள்ளன. PuO_2^{2+}-ஐக் கொண்டுள்ள கரைசல்களிலிருந்து $Ba(OH)_2$ டிரை-புளூட்டோனேட்டை, $BaPu_3O_{10}$,த் தருகிறது.

13-11. ஹாலைடுகள்

ஹாலைடுகளில் யுரேனியம் ஹெக்ஸா-ஃபுளூரைடு முக்கியமான சேர்மமாகும். இது U^{238}-லிருந்து U^{235}-ஐப் பிரிக்கப் பயன்படுகிறது. யுரேனியம் உலோகம் சிறிதளவு குளோரின் முன்னிலையில் ஃபுளூரினுடன் வினைபுரிந்து இச்சேர்மத்தை உண்டாக்குகிறது. UF_6 காற்று, ஆக்ஸிஜன், குளோரின், அயோடின் ஆகியவற்றால் பாதிக்கப்படுவதில்லை. ஆனால் இது எளிதில் நீராற் சிதைவுறுகிறது; சாதாரண வெப்பநிலையில் டெட்ரா-ஃபுளூரைடாக ஹைட்ரஜனால் ஒடுக்கமடைகிறது. நெப்டூனியத்தின் ஹெக்ஸா-ஃபுளூரைடு ஆரஞ்சு நிறமானது; புளூட்டோனியச் சேர்மம் கறும்பழுப்பு நிறமுடையது.

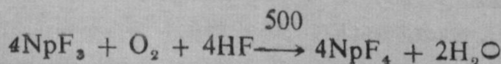
யுரேனைல் ஹாலைடுகள் UO_2X_2, மிக்க நிலையானவை: இவை UO_2^{2+} அயனிகளின் உப்புகளே தவிர SO_2Cl, CrO_2Cl_2 போன்ற சகபிணைப்பு உடைய மூலக்கூறுகள் அல்ல. இதனையொத்த நெப்டூனியம், புளூட்டோனியச் சேர்மங்கள் கரைசலில் உள்ளன.

UCl_5 எளிதில் சரிவிகிதச் சிதைவடைகிறது.



$$2UCl_5 \longrightarrow UCl_6 + UCl_4$$

யுரேனியத்தின் டெட்ரா-ஹாலைடுகள் நிலையானவை; இவை தனிமங்களின் நேரடிச் சேர்க்கையில் அல்லது உலோகத்தின்மீது ஹாலஜன் அமிலங்கள் செயல்படும்போது உண்டாகின்றன. நெப்டூனியம் டெட்ரா-ஃபுளூரைடு வெளிர் பச்சைநிறத் திண்மமாகும்.



$$4NpF_3 + O_2 + 4HF \xrightarrow{500} 4NpF_4 + 2H_2O$$

இதனையொத்த குளோரைடும் புரோமைடும் டை யாக்ஸைடை முறையே கார்பன் டெட்ரா–குளாரைடுடன் அலுமினியம் புரோமைடுடன் சூடேற்றித் தயாரிக்கப்படுகின்றன. புளூட்டோனியத்தின் ஒரே டெட்ரா-ஹாலைடு, PuF_4, ஆகும்; கரைசலில் டெட்ரா-ஃபுளூரைடையும், $KAmF_5$ என்னும் இரட்டை ஃபுளூரைடையும் உண்டாக்குகிறது.

தோரியத்தைத் தவிர மற்ற ஆக்டினைடுகள் டிரை-ஹாலைடுகளைத் தருகின்றன. $M\times_4$ வாய்பாடுடைய சேர்மங்களை ஹைட்ரஜனுடன் ஒடுக்கி யுரேனியம் நெப்டூனியம் டிரை-ஹாலைடுகளைத் தயாரிக்கலாம். ஆனல் புளூட்டோனியத்திற்குப் பின்னுள்ள தனிமங்களின் டை யாக்ஸைடுகள் மீது கார்பன் டெட்ரா-ஹாலைடு அல்லது அலுமினியம் ஹாலைடு வினைபுரிந்து அவற்றின் டிரை-ஹாலைடுகள் உண்டாகின்றன. டிரை-ஃபுளூரைடுகள் நீரில் கரையமாட்டா; மற்ற ஹாலைடுகள் நீரில் கரைந்து கரைசலில் M^{3+} அயனிகளைக் கொண்டுள்ளன.

ஆக்டினைடுகளின் ஹாலைடுகள்

	Ac	Th	U	Np	Pu	Am	Cm
VI			UF_6, UCl_6	NpF_6	PuF_6		
V			UF_5, UCl_5	—	—		
IV		$Th\times4$	$U\times_4$	NpF_4 $NpCl_4$ $NpBr_4$	PuF_4	AmF_4	CmF_4
III	ACF_3 $ACCl_3$ $ACBr_3$		$U\times_3$	$Np\times_3$	$Pu\times_3$	$Am\times_3$	CmF_3

X = F, Cl, Br *(அ)* I

13-12. மற்ற சேர்மங்கள்

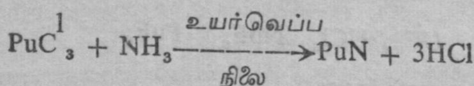
சல்ஃபைடுகள் உலர் முறைகள் மூலம் தயாரிக்கப்படுகின்றன. இவையெல்லாம் குறைந்த மின்னேற்ற எண்ணுடைய சேர்மங்களாகும். தோரியம், யுரேனியம் ஆகியவற்றின் டை-சல்ஃபைடுகள் சகபிணைப்புடை சேர்மங்கள்; M_2S_3 என்னும் வாய்பாடுடைய சல்ஃபைடுகள் குறை-உலோக (Semi-metallic) இயல்புடையவை;

ஆனல் Pu_2S_3 சகபிணைப்புடையது. இது அணுஎண் அதிகரிப்பிற்கேற்ப +3 மின்னேற்றமுடைய சேர்மங்களின் நிலைத்தன்மையும் அதிகரிக்கிறது.

ஆக்டினைடுகளின் சல்ஃபைடுகள்

Ac	Th	U	Np	Pu
	ThS	US		
AC_2S_3	Th_2S_3	U_2S_3	NP_2S_3	Pu_2S_3
		UOS	NPOS	
	ThS_2	US_2		

யுரேனியத்தைப்போல புளூட்டோனியம் மோனே நைட்ரைடையும் மோனே கார்பைடையும் தருகிறது. இவையிரண்டும் NaCl படிகக் கூட்டமைப்பு உடையவை.

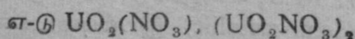


$$PuC^{1}_{3} + NH_3 \xrightarrow[\text{நிலை}]{\text{உயர்வெப்ப}} PuN + 3HCl$$

யுரேனியம் நைட்ரைடையும், UN_2 தருகிறது. இது ஃபுளூரைட் உள்ளமைப்பு கொண்டது.

யுரேனியம் அமிலங்களில் கரைந்து U^{IV} உப்புக்களைத் தருகிறது. யுரேனியம் சல்ஃபேட் நான்கு நீர் மூலக்கூறுடைய படிகமாகும்; இது சூடேற்றப்படும்போது நீர் மூலக்கூறுகளை இழந்து முடிவில் சிதைவுறுகிறது. புளூட்டோனியம் சல்ஃபேட் இதனை ஒத்துள்ளது. $(M^I)_4 M^{IV}(SO_4)_4$ என்னும் வாய்பாடுடைய இரட்டைச் சல்ஃபேட்டுகள் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன. $[M^1 = NH_4$, K அ) Rb; $M^{IV} = Th^{IV}$, U^{IV} (அ) $Pu^{IV}]$.

புளூட்டோனியம் (IV) நைட்ரேட்டும், யுரேனியம் (V), யுரேனியம் (VI) நைட்ரேட்டுகளும் கிடைத்துள்ளன.



எ-டு $UO_2(NO_3)$, $(UO_2NO_3)_2$

13-13. ஆக்டினைடு தொகுதியில் ஒத்த வடிவுடைமை

ஆக்டினைடு சேர்மங்களில் பொதுவாக ஒத்த வடிவுடைமை காணப்படுகிறது. தோரியம், யுரேனியம், நெப்டூனியம், புளூட்டோனியம் மற்றும் அமெரிஷியத்தின் டை யாக்ஸைடுகள், MO_2, ஃபுளூரைட் கூட்டமைப்பு கொண்டவை. யுரேனியம்-கடந்த தனிமங்களின் டிரை-ஹாலைடுகள் அவற்றை யொத்த ஆக்டினியம், யுரேனியம் டிரை-ஹாலைடுகளுடன் மற்றுமின்றி லாந்தனைடுகளுடைய சேர்மங்களுடனும் ஒத்த வடிவுடைமை கொண்டுள்ளன. அணைவு ஹாலைடுகளிலும் ஒத்த வடிவுடைமை காணப்படுகிறது, தோரியம், யுரேனியம், புளூட்டோனியம் முதலியவை ஒத்தவடிவுடைய KMF_5 சேர்மங்களையும் KM_2F_9 சேர்மங்களையும் உண்டாக்குகின்றன. புளூட்டோனியம் பல அணைவு நைட்ரேட்டுகளை, $M^I_2 Pu(NO_3)_6$,த் தருகிறது; அவற்றில் அம்மோனியம் உப்பு, $(NH_4)_2 \; Pu(NO_3)_6$, தோரியம், சீரியம் உப்புகளுடன் $(NH_4)_2 Th(NO_3)_6$, $(NH_4)_2 Ce(NO_3)_6$ ஒத்த வடிவுடையதாக உள்ளது.

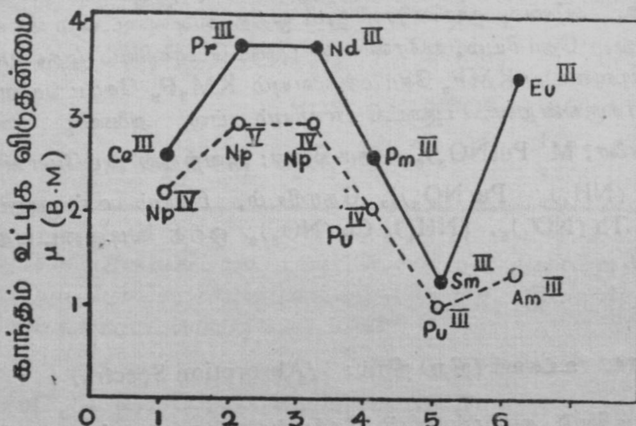
13-14. உட்கவர் (நிற) நிரல்: (Absorption Spectra)

ஆக்டினைடு தனிமங்களின் சேர்மங்களுடைய உட்கவர் (நிற) நிரல் 5f-எலெக்ட்ரான்களை அடிப்படையாகக் கொண்ட அவற்றின் உள்ளமைப்பிற்கு சான்ருக விளங்குகின்றன. ஆக்டினைடு அயனிகளின் (நிற) நிரலில். புலப்படும் (கண்ணுறு) பகுதி (visible region), புற ஊதா (uttra-violet), புறச் சிவப்பு (infra-red) பகுதிகள் ஆகியவற்றில் நெருக்கமான பட்டைக் கோடுகள் (narrow bands). உள்ளன. இப்பட்டைக் கோடுகள் தெளிவான எல்லை உடையவை (Sharply defined). 3+ அயனிகளின் நிற நிரல் அவற்றை யொத்த லாந்தனைடுகளின் நிற நிரலை ஒத்துள்ளன; எடுத்துக்காட்டாக, U^{3+} மற்றும் Nd^{3+}; Pu^{3+} மற்றும் Sm^{3+}; குறிப்பாக Am^{3+} மற்றும் Eu^{3+} எனினும் $5f^n$ மட்டத்தினுள்ளே நிகழும் எலெக்ட்ரான்களுடைய இடை மாறுபாட்டு நிலையால் (electronic transition) உண்டாகும் இப்பட்டைக் கோடுகள் லாந்தனைடு பட்டைகளை விட 10 மடங்கு செறிவுடையனவாக உள்ளன. ஒரே ஒரு f-எலெக்ட்ரானை உள்ளடக்கிய நிறநிரல் எளிமையானது; f^7-அமைப்பால் (Cm^{3+}, லாந்தனைடுகளில் Gd^{3+} மிகக் குறைந்த கிளர்வு நிலை கடை நிலையைவிட சுமார் 4 ev அதிகமாக அமைந்துள்ளது.

13-15. காந்தப் பண்புகள்

ஆக்டினேடுகளின் காந்தப் பண்புகளை விளக்குவது கடினமாக உள்ளது. சக பிணைப்பு உண்டாக்குவதில் 5f-ஆர்பிட்டல்கள் ஓரளவு பங்கு கொள்கின்றன எனக் கூறலாம்.

யுரேனியம்-கடந்த தனிமங்களுடைய அயனிகளின் பாரா-காந்தத் தன்மை (para magnetism) அவற்றையொத்த லாந்தனேடு அயனிகளின் தன்மையைப் பெரிதும் ஒத்துள்ளன.

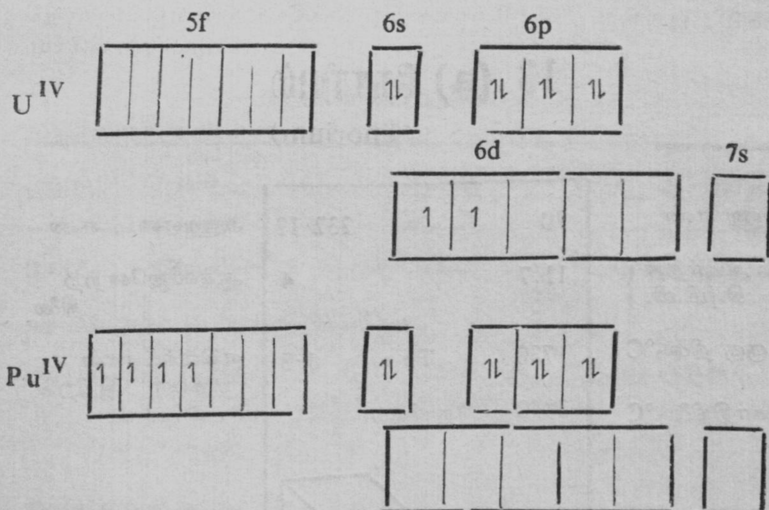


படம் 72. யுரேனியம்-கடந்த தனிமங்கள் லாந்தனேடுகள் ஆகியவற்றின் அயனிகளின் பாரா-காந்தத் தன்மை.

லாந்தனேடு அயனிகளின் திருப்பு திறன்கள் (moments) நாம் முன்கூட்டியே எதிர்பார்க்கும் அளவுகளுடன் ஒத்துள்ளன. ஆனால் யுரேனியம்-கடந்த தனிமங்களுடைய அயனிகளின் மதிப்புகள் எதிர்பார்க்கும் அளவுகளைவிடக் குறைவாகவே உள்ளன. 4f-எலெக்ட்ரான்களைவிட 5f-எலெக்ட்ரான்கள் குறைந்த அளவு திரையிடப்பட்டிருப்பதே இதற்குக் காரணமாகும்.

காந்தப் பண்புகளிலிருந்து 5f-உள்ளமைப்பை அறிய முடிகிறது: UCl_3-ன் பண்புகள் U^{III}-ன் $5f^3$ அமைப்பைக் காட்டுகின்றன இரண்டும் இணையாத எலெக்ட்ரான்களைக் கொண்ட PuO_2^{2+}-ன் பண்புகள் Pu^{III}-க்கு $5f^4$ அமைப்பைக் குறிக்கின்றன; Pu^{IV} சேர்மங்கள் $5f^4$ அமைப்பைக் கொண்டுள்ளதைச் சுட்டிக்காட்டும்

திருப்பு திறன்கள் காணப்படுகின்றன (Dawson 1952). U^{IV} சேர்மங்களுடைய திருப்புதிறன்கள் $6d^2$-உள்ளமைப்புடைய ($5f^2$ உள்ளமைப்பு அல்ல) அயனி இருப்பதைக் குறிப்பிடுகின்றன. எனினும் U^{IV}-ல் 5f-எலெக்ட்ரான்கள் இல்லை யென்பதை மேலும் சான்று கிடைக்காமல் ஏற்க இயலாததாகிறது.



$U^{IV}Pu^{IV}$-ன் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு

13 (a) தோரியம்

(Thorium)

அணு எண்	90		232·12	அணுஎடை எண்
அடர்த்தி கி./மி.லி.	11.7		4	ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை
உருகு நிலை-°C	1730	Th	1·3	எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
கொதிநிலை-°C	3850	தோரியம்		
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	$[Rn]6d^2 \cdot 7s^2$	f.c.c.		படிக அணிக் கோவை

13-16. வரலாறு

1815-ஆம் ஆண்டில் பெர்ஸீலியஸ் என்பவர் ஸ்காண்டிநேவியாவில் கிடைத்த கனிமத்தில் புதியதோர் தனிமத்தின் ஆக்ஸைடு இருப்பதாக நம்பினர். இப்புதிய தனிமம் ஸ்காண்டிநேவியக் கடவுளான 'தோர்' (Thor) பெயரால் 'தோரியம்' என்றழைக்கப் பட்டது. ஆனல் மேற்கொண்டு பெர்ஸீலியஸ் நடத்திய ஆய்வுகளிலிருந்து அக்கனிமம் இட்ரியம் பாஸ்ஃபேட் எனத் தெரிய வந்தது; எனினும் விடா முயற்சியால் *1828*-ஆம் ஆண்டில் ஒரு கனிமத்தில் புதியதோர் தனிமத்தைக் கண்டுபிடித்து அதற்கு தோரியம் என்ற பெயரையே வழங்கினர். இக்கனிமம் தற்பொழுது 'தோரைட்' எனப்படுகிறது.

13-17. தோற்றம் (கனிப்பொருளியல்)

தோரியம் இயற்கையில் பரவலாக ஆனால் குறைந்த அளவில் காணப்படுகிறது. இது அருமண் உலோகக் கனிமங்களிலும் டைட்டேனியம், ஸிர்க்கோனியம், ஸ்காண்டியம், யுரேனியம் ஆகியவற்றின் கனிமங்களிலும் சிறு அளவுகளில் இணைந்துள்ளது. தோரியம் பூமியின் மேலோட்டில் சுமார் 0·002% உள்ளது. இதன் முக்கிய கனிமங்களாவன:

தோரியத்தின் கனிமங்கள்

பெயர்	இயைபு	ThO_2-ன் சதவீதம்
சேரலைட், Cheralite	(Th, Ca, Ce)(PO_4, SiO_4)	30% (மாறுபடும்)
ஹட்டோனைட், Huttonite	$ThSiO_4$	81·5
பில்பாரைட், Pilbarite	ThO_2 UO_3·Pbo··$2SiO_2 4H_2O$	31 (மாறுபடும்)
தோரியனைட், Thorianite	ThO_2	55-79 (UO_2,...)
தோரைட், Thorite	$ThSiO_4$	81·5
தோரோகம்மைட், Thoro-gummite	$(ThSiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$ (OH)	24–58
எஸ்சைனைட், Eschynite	(Ce, Ca, Fe, Th) $(Ti, Nb)_2O_6$	17 வரையில்
ஃபெர்குஸோனைட், Fergusonite	(Y, Er, Ce, U, Th) $(Nb, Ta, Ti)O_4$	5 வரையில்
மோனஸைட், Monazite	(Ce, Y, La, Th) (Po_4)	30 வரையில்

தோரியம் கனிமங்கள் ஸ்காண்டிநேவியா, பிரேஸில், சிலோன் முதலியன நாடுகளிலும் நம் நாட்டில் கேரளத்திலும் காணக் கிடைக்கின்றன.

13-18. பிரித்தெடுத்தல் (உலோகவியல்)

(1) தோரைட் கனிமத்திலிருந்து பொடி செய்யப்பட்ட தோரைட் கனிமத்தை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன்

இலேசாக சூடேற்ற வேண்டும். சிறிது குளோரின் வெளியிடப் படுகிறது; கனிமம் பசைபோலாக்கப்படுகிறது. இதனை நன்கு ஆவியாக்கினால் சிலிக்கா கரையாக பொருளாகி விடும். கிடைக்கும் எச்சத்தை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் ஊறவைத்து கரைத்து ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடைச் செலுத்தும்போது லெட், டின் முதலியன வீழ்படிவாக அகற்றப்படுகின்றன. வடிநீருடன் அம்மோனியாவைச் சேர்த்து காரக் கரைசலாக்கப்படுகிறது. கிடைக்கும் வீழ்படிவினை நீர்த்த சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தில் கரைக்க வேண்டும்; கரைசலை லேசாக ஆவியாக்கும்போது தோரியம் சல்ஃபேட் கரையாத உப்பாகப் படிகிறது. இதனைப் பிரித்தெடுத்து உலர்த்தி வறுத்தால் தோரியா (ThO_2) கிடைக்கிறது. மூலக் கரைசலிலும் சிறிது தோரியம் இருக்கும். இதனை பொட்டாசியம் கார்பனேட் சேர்த்து நடுநிலையாக்கிய பின்னர் கொதிக்கும் பொட்டாசியம் சல்ஃபேட்டின் தெவிட்டிய கரைசலுடன் சேர்த்தால் பொட்டாசியம் தோரியம் சல்ஃபேட் படிகங்கள் வெளிவரும். இவற்றை நீரில் கரைத்து அம்மோனியவைச் சேர்க்கும்போது தோரியம் ஹைட்ராக்ஸைடு வீழ்படிவாகிறது. இதனைப் பிரித்தெடுத்து உலர்த்தி எரித்தால் தோரியா கிடைக்கிறது.

(2) மோனஸைட் மணலிலிருந்து மோனஸைட் என்பது முக்கியமாக சீரியம் அருமண்களின் ஆர்த்தோ பாஸ்ஃபேட், $R\,PO_4$. ஆகும். இதில் தோரியாவின், ThO_2, அளவு 2.6%லிருந்து 25% வரை இருக்கிறது. நம் நாட்டில் கேரள மாநிலத்தின் கடற்கரை மணல் பகுதிகளில் இது பெருமளவில் கிடைக்கிறது. 1950-ல்ஆல்வாயில் இந்திய அருமண்கள் நிறுவனம் தொடங்கப் பட்டு மோனஸைட் மணலை ஒழுங்கு படுத்தும் பணியைச் செய்து வருகிறது. மோனஸைட் மணலின் தோராயமான அமைப்பு முன்பே தரப்பட்டுள்ளது.

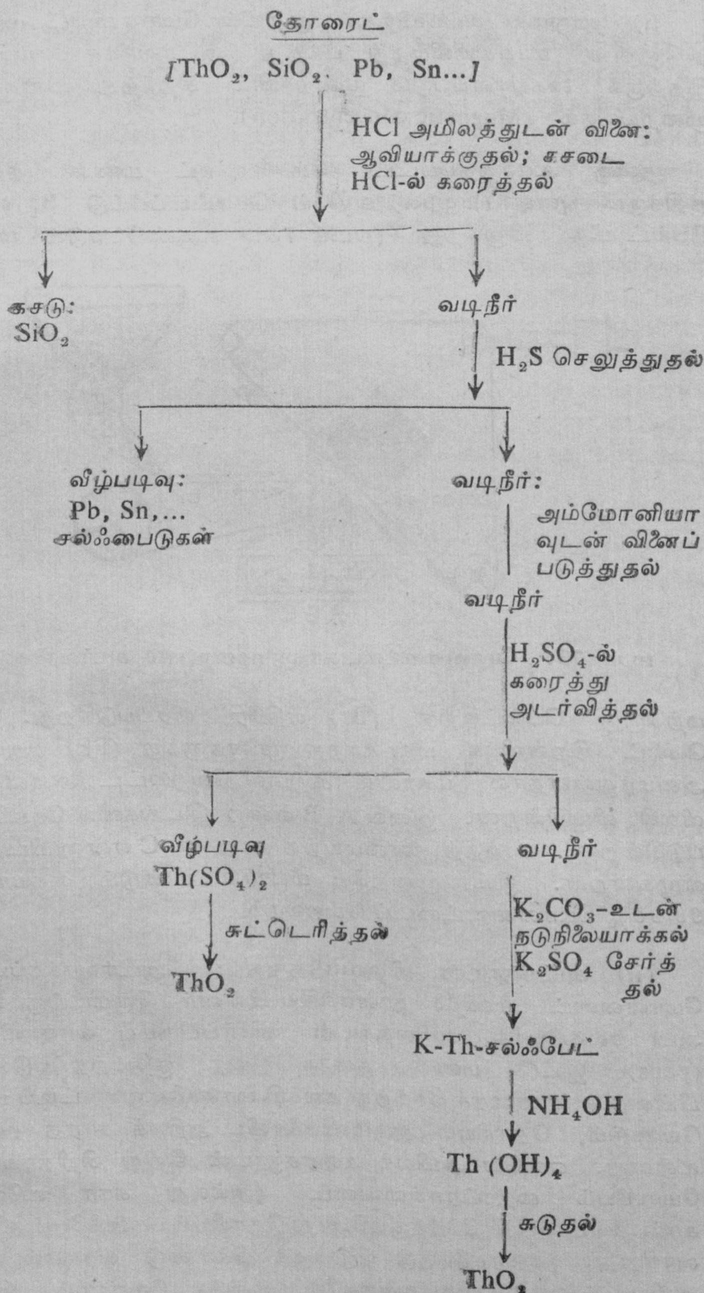
$ThO_2 = 10\%$; CeO_2 31.9%

$La_2O_3 = 28\%$;

Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, SiO_2 முதலியன $= 2\text{-}3\%$;

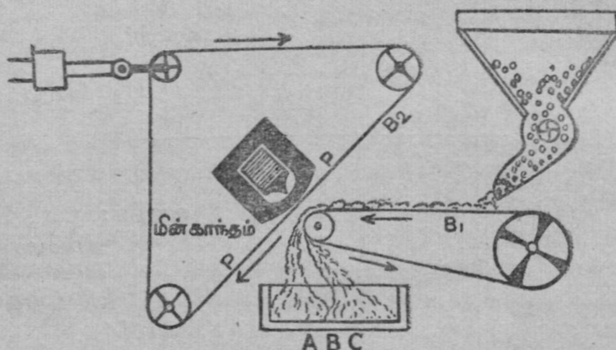
$P_2O_5 = 26{\cdot}8\%$

மோனஸைட்டிலிருந்து தோரியத்தை பிரித்தெடுப்பது எளிதன்று. முதலில் வேதியியல் வினைகளைக் கையாண்டு மோனஸைட் மணலின் உள்ளமைப்பைச் சிதைக்க வேண்டும்; பின்னர் நீரிக் கரைசலைத் தயாரித்து அதிலிருந்து தோரியத்தைப் பிரிக்கலாம்.


தோரைட்
[ThO_2, SiO_2. Pb, Sn...]
HCl அமிலத்துடன் வினை:
ஆவியாக்குதல்; சசடை
HCl-ல் கரைத்தல்
கசடு:
SiO_2
வடிநீர்
H_2S செலுத்துதல்
வீழ்படிவு:
Pb, Sn,...
சல்ஃபைடுகள்
வடிநீர்:
அம்மோனியா
வுடன் வினைப்
படுத்துதல்
வடிநீர்
H_2SO_4-ல்
கரைத்து
அடர்வித்தல்
வீழ்படிவு
$Th(SO_4)_2$
சுட்டெரித்தல்
ThO_2
வடிநீர்
K_2CO_3-உடன்
நடுநிலையாக்கல்
K_2SO_4 சேர்த்
தல்
K-Th-சல்ஃபேட்
NH_4OH
Th $(OH)_4$
சுடுதல்
ThO_2

(i) தாதுவை அடர்ப்பித்தல்: முதலில் மோனஸைட் மணலை அதிலுள்ள மாசுகளிலிருந்து பிரித்து அடர்வாக்க வேண்டும். இதற்குக் கையாளப்படும் முறைகளில் சிறந்தது மின்காந்த முறையாகும் (Magnetic concentration).

நன்கு உலர்த்தப்பட்ட மோனஸைட் மணல் தத்திக் குதிக்கும் புனல் (hopper) வழியே கொட்டப்பட்டு B_1 என்ற பெல்ட் மீது விழுகிறது (படம் 73). உருண்டோடும் மணல்



படம் 73. மோனஸைட்டை காந்த முறையால் அடர்வாக்கல்

மற்றொரு பெல்ட்டிற்கு (B_2) எதிரே வீசப்படுகிறது. இந்த பெல்ட் திறன்மிக்க மின்-காந்த முனைகளுக்கு (PP) அடியில் அமைந்துள்ளதால் மணலின் கூறுகள் வேறுபட்ட அளவிகளில் விலகி விழுகின்றன. இவை A, B என்ற இடங்களில் சேகரிக்கப் படுகின்றன. காந்தத் தன்மையற்ற கூறுகள் C என்னுமிடத்தில் விழுகின்றன. இம் முறையே மீண்டும் மீண்டும் கையாண்டு 90-95% மோனஸைட்டைப் பெறலாம்.

(ii) அமிலத்துடன் வினைப்படுத்துதல்: அடர்வாக்கப்பட்ட மோனஸைட் மணலை தூளாக்கிய பின்னர் இருமடங்கு எடை அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் வார்ப்பிரும்பு வாணலிகளில் (pans) இட்டு மணல் கரையும்வரை சூடேற்றப்படுகிறது. பின்னர் தண்ணீரைச் சேர்த்து கலக்கி மாசுகளை வடிகட்டிப் பிரிக்க வேண்டும், தோரியம் அருமண்களைவிட அதிகக் காரத் தன்மை உள்ளது. எனவே அமிலக் கரைசலுடன் சிறிது சிறிதாக அம் மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடை (அல்லது கார உலோகக் கார்பனேட்டை)ச் சேர்க்கும்போது தோரியம் பாஸ்ஃபேட் வீழ்படி வாகிறது. [கரைசலை நடு நிலைக்குக் கொண்டு வராமல் சிறிது அமிலத் தன்மையுடையதாகவே வைக்க வேண்டும். இல்லா

விடில் தோரியம் பாஸ்ஃபேட்டுடன் அருமண் உலோக பாஸ்ஃபேட்டுகளும் கலந்து வீழ்படிவாக வரும்.]. வீழ்படிவை வடிகட்டிப் பிரித்தெடுத்து குறைந்த அளவு HCl அமிலத்தில் கரைத்து பின்னர் ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தின் சூடான கரைசலை சேர்க்க வேண்டும். தோரியம் ஆக்ஸலேட்டும், மாசுகளாகக் கலந்துள்ள அருமண் உலோக ஆக்ஸலேட்டுகளும் சேர்ந்து வீழ்படிவாகக் கிடைக்கின்றன. இவ்வகையில் 99% தோரியமும், 3-5% அருமண் உலோகங்களும் வீழ்படிவாகின்றன. ஆக்ஸலேட்டுகளுடன் அம்மோனியம் ஆக்ஸலேட்டு கரைசலைப் போதிய அளவில் சேர்த்தால் அம்மோனியம் தோரியம் இரட்டை ஆக்ஸலேட் உண்டாகி நீரில் கரைந்திருக்கும்; அருமண் உலோக ஆக்ஸலேட்டுகள் நீரில் கரையாமல் இருக்கும். இவற்றை வடிகட்டிப் பிரித்து நீக்கி விடலாம். இரட்டைத் தோரிய ஆக்ஸலேட்டைச் சூடேற்றினல் சிதைவுற்று தூய தோரியம் டை யாக்ஸைடு கிடைக்கிறது.

ஆக்ஸலேட்டுகளை எரித்துச் சாம்பலாக்கினுல் ஆக்ஸைடுகள் கிடைக்கின்றன. இவற்றை நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, கரைசலிலிருந்து அருமண் உலோகங்களையும் தோரியத்தையும் பிரிக்க வேண்டும். இதற்கு மூன்று முறைகள் கையாளப்படுகின்றன: (1) படிகமாக்குதல் (2) வீழ்படிவு முறை (3) கரைப்பான்களைக் கொண்டு வேருக்கல் (Solvent extraction).

படிகமாக்குதல், வீழ்படிவாக்குதல் மூலம் பிரிப்பதிலும் பல முறைகள் உள்ளன. எடுத்துக்காட்டாக தோரியம் கரைசலுடன் சோடியம் கார்பனேட்டைச் சேர்த்தால், கார இயல்புள்ள தோரியம் கார்பனேட்டும், அருமண் உலோக கார்பனேட்டுகளும் கிடைக்கின்றன; மிகுதியான Na_2CO_3-உடன் தோரியம் கரையும் தன்மையுடைய அணைவுச் சேர்மத்தையும் அருமண் உலோகங்கள் மிகக் குறைந்த கரைதிறன் உடையவற்றையும் தருவதால் இவற்றைப் பிரிக்க முடியும். ஆனுல் நடைமுறையில் இதனைக் கையாளுவது கடினமான காரியமாகும்.

பொருத்தமான கரிமக் கரைப்பானைப் பயன்படுத்தித் தோரியத்தைப் பிரித்தெடுக்கலாம். டிரை-ப்யூட்டைல் பாஸ்ஃபேட் (Tributyl phosphate) இதற்குப் பயன்படுகிறது. கரைசலுடன் இதனைச் சேர்க்கும்போது தோரியமும், சீரியமும் மட்டுமே கரிம நிலைமையிலும் மற்றவை நீர் அடுக்கிலும் தங்கிவிடும். சோடியம் நைட்ரேட்டைப் பயன்படுத்தி கரிம அடுக்கிலிருந்து சீரியத்தை அகற்றிவிடலாம். இக் கரிமக் கரைப்பான் உயர்ந்த பாகுத் தன்மையும், அடர்த்தியும் கொண்டுள்ளதால் இதனை மந்தக்

கரைப்பான்களான கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு, பென்ஸீன் போன்றவற்றைக் கலந்து நீர்த்ததாக்கி எளிதாகப் பயன் படுத்தலாம். ஆனால் இவ்வாறு நீர்த்ததாக்கினால் அதன் பிரிக்கும் திறன் குறைக்கப்படுகிறது.

(iii) கார முறை மோனஸைட் மணலுடன் 45% சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு சேர்த்து 140°-ல் சுமார் 3 மணி நேரம் கொதிக்க வைக்க வேண்டும். (சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு: மணல் விகிதம் 1·5 ஆக இருத்தல் வேண்டும்). உண்டாகும் உலோக ஹைட்ராக் ஸைடுகள் அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரைக்கப் படுகின்றன. கரைசலில் PH–மதிப்பு 5·8 ஆக இருக்கச் செய்தால் தோரியம், யுரேனியம் முழுவதும் அருமண் உலோகங்களில் சிறிதும் (3%) வீழ்படிவாகின்றன. கரைப்பானால் பிரித் தெடுத்தல் முறையில் டிரை–மீத்தைல் பாஸ்ஃபேட்டை பயன் படுத்தி வீழ்படிவிலிருந்து தோரியம் தனியே எடுக்கப்படுகிறது. சல்ஃபேட், பாஸ்ஃபேட் அயனிகள் இல்லாததால் பிரித்தல் முழுமையாக நடை பெறுவதற்கான எல்லாச் சூழ் நிலைகளும் உள்ளன எனலாம்.

(iv) தோரியத்தின் கொடுக்கிணைப்புச் சேர்மங்களைக் கரைப்பானால் பிரித்தெடுத்தல்: தோரியம் உயர்ந்த மின்னேற்றமுடைய பல கொடுக்கிணைப்புச் சேர்மங்களைத் தருகிறது. இவற்றில் பல நீரில் கரைவதில்லை, கரிமக் கரைப்பான்களில் கரைகின்றன. எனவே தோரியத்தைப் பிரித்து தூயநிலையில் பெற முடிகிறது.

ஆக்ஸின் (8–ஹைட்ராக்ஸி-கியுனோலின்), கியுப்ஃபெர்ரான் (நைட்ரோஸோ ஃபினைல் ஹைட்ராக்ஸிலமீன்) ஆகியவற்றுடன் தோரியம் (IV) பல கொடுக்கிணைப்புச் சேர்மங்களைத் தருகிறது. லாந்தனம், சமேரியம், ஹாஃப்னியம், தோரியம், யுரேனியம் (VI) ஆகியவற்றைப் பிரித்தெடுப்பது பற்றி ஆய்வுகள் நடத்தப் பட்டன. (Dyrssen, Dahlberg, 1953). கீழ்க்காணும் அட்டவணை மேற்கூறிய எதிர்அயனிகளை நீருக்கும் ஆக்ஸிஜனுடைய குளோரோ ஃபார்ம் கரைசலுக்குமிடையே பங்கீட்டு முறையால் பிரிப்பதற் கான சூழ்நிலையைக் குறிக்கிறது.

தோரியாவைத் தூய்மையாக்கல்: தோரியாவில் சிறிது பாஸ் ஃபேட், கால்சியம் ஆக்ஸைடு, ஸிர்க்கோனியா, அருமண் உலோ கங்கள் ஆகியவை மாசுகளாகக் கலந்திருக்கும். இதனைத் தூய்மை யாக்கப் பயன்படும் முறைகளாவன:

குளோரோஃபார்முடன் உலோக ஆக்ஸினேட்டுகளைப் பிரித்தெடுப்பதற்கான PH-நிலைகள்:

அயனி	அயனிஆரம் Å	PH
Hf (IV)	0·86	1·3
UO^{++}	—	2·6
Th^{4+}	1·02	3·1
Sm^{3+}	1·07	5·7
La^{3+}	1·15	6·5

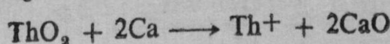
(i) ஆக்ஸலேட் முறை: தோரியம் ஆக்ஸலேட், அம்மோனியம் ஆக்ஸலேட்டுடன் சேர்ந்து கரையும் உப்பினை, [அம்மோனியம் தோரியம் இரட்டை ஆக்ஸலேட், $(NH_4)_2\ Th\ (C_2O_4)_3$] உண்டாக்குகிறது; ஆனால் சீரியம் மண் ஆக்ஸலேட்டுகள் அநேகமாகக் கரைவதில்லை.

(ii) சல்ஃபேட் முறை: தோரியம் பல நீரேறிய சல்ஃபேட்டுகளைத் தருகிறது, இவை சீரியா மண் உலோக உப்புக்களிலிருந்து கரைதிறனில் வேறுபடுவதால் இவற்றைப் பிரிப்பது எளிதாகிறது.

(iii) அம்மோனியம் கார்பனேட் முறை: தோரியம் கார்பனேட் அம்மோனியம் கார்பனேட் கரைசலில் கரையும்போது ஏனைய கார்பனேட்டுகள் மிகச்சிறிதளவே கரைகின்றன.

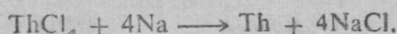
தோரியம் உலோகத்தைப் பிரித்தெடுத்தல்: தோரியத்தைத் தூய உலோகமாகத் தயாரிப்பது கடினமாகும். உலோகம் உயர்ந்த உருகுநிலை கொண்டது. உருகிய நிலையில் வினைத்திறமிக்கது. ஆக்ஸிஜன், நைட்ரஜன், கார்பன் ஆகியவற்றுடன் வினைபுரிவதாலும் மற்ற உலோகங்களுடன் உலோகக் கலவையைத் தருவதாலும் இதனை ஒடுக்குவது சிரமமான காரியமாகும்.

(1) ஆக்ஸைடை ஒடுக்குதல்: தோரியம் ஆக்ஸைடை ThO_2, கால்சியம் மற்றும் கால்சியம் குளோரைடுடன் ஓர் சீல் செய்த கலனில் செஞ்சூட்டு நிலைக்குச் சூடேற்றும்போது தூய உலோகமாக ஒடுக்கமடைகிறது.



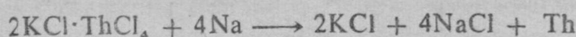
$$ThO_2 + 2Ca \longrightarrow Th^{+} + 2CaO$$

(2) குளோரைடை ஒடுக்குதல்: ஹைட்ரஜன் ஓட்டத்தில் படிகமாக்கப்பட்ட தோரியம் குளோரைடை சோடியத்துடன் ஒடுக்கலாம்.



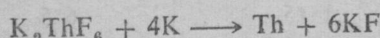
$$ThCl_4 + 4Na \longrightarrow Th + 4NaCl.$$

(3) பொட்டாசியம் தோரியம் குளோரைடு என்னும் இரட்டைக் குளோரைடை சோடியம் அல்லது பொட்டாசியம் கொண்டு ஒடுக்கலாம்.



$$2KCl \cdot ThCl_4 + 4Na \longrightarrow 2KCl + 4NaCl + Th$$

(4) பொட்டாசியம் தோரியம் ஃபுளூரைடுடன் பொட்டாசியத்தைச் சேர்த்து சூடேற்றும்போது தோரியம் கிடைக்கிறது.



$$K_2ThF_6 + 4K \longrightarrow Th + 6KF$$

(5) மின்பகுமுறை: 60 கி. பொட்டாசியம் தோரியம் ஃபுளூரைடை $KThF_5$ 500 கி. சோடியம் குளோரைடு மற்றும் 500 கி. பொட்டாசியம் குளோரைடு சேர்ந்த கலவையுடன் உருக்கி, ஓர் கிராப்பைட் மூசையில் 775°-ல் மின்னாற் பகுக்க வேண்டும். தோரியம் தூள் மாலிப்டினம் எதிர்மின் முனையில் படிகிறது. இதனை அகற்றியெடுத்து நீர் நீர்த்த அமிலம் மற்றும் ஆல்கஹாலுடன் கழுவ வேண்டும். பொடியாக இருக்கும் உலோகம் அழுத்தத்தின் மூலம் கட்டிகளாகச் செய்யப்படுகிறது. இவ்வுலோகத்தை தக்க முறைகளைக் கையாண்டு கம்பிகளாக நீட்டலாம். அல்லது தூளை அழுத்தி ரவைக் குண்டுகள் வடிவிலும் (pellot form) பெறலாம்.

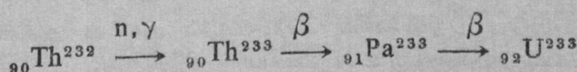
(6) அமெரிக்காவில் தோரியம் ஃபுளூரைடைக் கால்சியத்துடன் ஒடுக்குதல் மூலம் தோரியம் பெருமளவில் தயாரிக்கப்படுகிறது. தோரியம் ஃபுளூரைடு, ThF_4, நீரற்ற ஸிங்க் குளோரைடு, கால்சியம் சேர்ந்த கலவையை ஓர் கலனில் (bomb) நிரப்பி 642°-க்கு ஓர் உலையில் வைத்து சூடேற்றப்படுகிறது. அரைமணி நேரத்தில் கலவையானது போதுமான வெப்பத்தைப் பெறுகிறது; நிகழும் வினை காரணமாக வெளியிடப்படும் அதிக அளவு வெப்பம் வினைபொருட்களை உருக்குகிறது. தோரியம் ஸிங்க் உலோகக் கலவையும் கால்சியம் ஃபுளூரைடு மற்றும் கால்சியம்-குளோரைடு கசடுகளும் கிடைக்கிறது. உருகிய கசடு அடுக்கின் அடியில் உருகிய உலோக கலவை படிகிறது. இக் கலவையை வெற்றிடத்தில் காய்ச்சி ஸிங்க்கை அகற்றி விடலாம்; தோரியம் கடற்பஞ்சு போன்ற நிலையில் கிடைக்கிறது. முறை

யில் பயன்படுத்தப்படும் ஸிங்க் குளோரைடு மூன்றும் முக்கியச் செயல்களுக்குக் காரணமாக உள்ளது. (i) ஸிங்க் தோரியத்துடன் கூடி குறைந்த உருகுநிலையை உடைய உலோகக் கலவையைத் தருகிறது. (ii) உண்டாகும் கால்சியம் குளோரைடு கசட்டின் ஒரு பகுதியாகும்; இதனால் கால்சியம் ஃபுளூரைடு மட்டும் இருப்பதைவிடக் குறைந்த வெப்ப நிலையிலேயே கசடு நீர்மமாகிறது. (iii) ஸிங்க் குளோரைடு, கால்சியம் ஆகியவற்றிடையே நிகழும் வெப்பம் உமிழ்வினை காரணமாக வினைபொருட்களுக்கு உயர்வெப்ப நிலை கிடைக்க ஏதுவாகிறது.

(7) அணு ஆராய்ச்சிகளுக்குப் பயன்படும் தூய தோரியத்தை வான் ஆர்க்கெல் (Van Arkel-de Boer) முறையைக் கொண்டு தயாரிக்கலாம். இவ்வுலோகத்தின் டெட்ரா அயோடைடு வெப்பச் சிதைவிற்கு ஆளாகும்போது தூய நிலையில் உலோகத்தைப் பெறுவதே இம்முறையாகும்.

டங்ஸ்ட்டன் மின்முனைகளைக் கொண்ட குமிழ் போன்ற குழாயில் (bulb) தோரியம் அயோடின் கலவை எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. மின்முனைகளுக்கிடையே டங்ஸ்ட்டன் நுண்ணிழைக் கம்பி பொருத்தப்பட்டுள்ளது. வெப்பநிலையை உயர்த்தும்போது தோரியம் அயோடைடு ThI_4 உண்டாகிப் பின்னர் ஆவியாகிறது. நுண்ணிழை 1300–1500°-க்கு சூடேற்றப்படுகிறது; டெட்ரா-அயோடைடு ஆவி மெல்லிழைமீது படும்போது தோரியமாகவும் அயோடினாகவும் சிதைவுறுவதால் தோரியம் தூய நிலையில் கிடைக்கிறது.

(8) அயனிப் பரிமாற்றுமுறை: அம்பெர்லைட் (Amberlite) IRA-400 பிசினைப் பயன்படுத்தி தோரியமானது யுரேனியத்திலிருந்து பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது. இவ்வகையில் பிரித்தெடுக்கப்படும் தனிமம், அணு ஆற்றலைக் கட்டுப்படுத்தி இயக்கும் அமைவுகளில் (Alomic piles) பயன்படுகிறது. இதனைத் துவக்கப் பொருளாகக் கொண்டு பிளவுபடக் கூடிய (fissile material) U^{233} கீழ்க் கண்ட வினையினால் பெறலாம்:



$$_{90}Th^{232} \xrightarrow{n,\gamma} {}_{90}Th^{233} \xrightarrow{\beta} {}_{91}Pa^{233} \xrightarrow{\beta} {}_{92}U^{233}$$

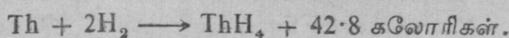
13-18 பண்புகள்

தோரியம் கறுஞ்சாம்பல் நிறமுடைய பொடியான உலோகமாகும். நுண்நோக்கியால் (microscope) பார்க்கும்போது அறுபக்கமுடைய தகடுகளாகத் தோன்றுகிறது. கெட்டியாக்கப்பட்ட

தோரியம், பிளாட்டினம் போன்ற பளபளப்பான தோற்றமும் கெட்டித்தன்மையும் கம்பியாக நீட்டப்படும் தன்மையும் கொண்டு விளங்குகிறது.

சாதாரண வெப்ப நிலையில் இவ்வுலோகம் காற்றில் அல்லது ஆக்ஸிஜனில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகிறது. செஞ்சூட்டு நிலைக்கு வெப்பப் படுத்தப்படும்போது ஒளியுடன் எரிந்து ஆக்ஸைடைத் தருகிறது; தீப்பொறிகளை உமிழ்கிறது.

செஞ்சூட்டு வெப்பநிலையில் தோரியமும் ஹைட்ரஜனும் தீவிரத்துடன் இணைந்து ஹைட்ரைடை உண்டாக்குகின்றன.



$Th + 2H_2 \longrightarrow ThH_4 + 42{\cdot}8$ கலோரிகள்.

தோரியம் நீருடன் வினைபுரிவதில்லை. ஆனால் இதனுடன் கார்பைடும் (7—10%) இருக்குமானால் ஹைட்ரஜன், மீத்தேன் அசெட்டிலீன், எத்திலீன் ஆகியவற்றின் கலவை கிடைக்கிறது.

தோரியம் காரங்களுடன் வினைபுரிவதில்லை அடர் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் செயலறு நிலையை (Passive) அடைகிறது. அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தினால் இது பாதிக்கப்படுகிறது; முடிவில் கறுப்புநிறக் கசடு தங்குகிறது.

தோரியம் உயர்வெப்பநிலைகளில் குளோரின் சல்ஃபர் ஹைட்ரஜன் ஆகியவற்றுடன் இணைந்து சேர்மங்களை உண்டாக்குகிறது.

13-20. பயன்கள்

(1) ஒளிர்வுதரும் வாயு மாண்டில்கள் (incandescent gas mantles) செய்வதில் தோரியம் பயன்படுகிறது. 99% தோரியாவும் 1% சீரியாவும் சேர்ந்த கலவை இதற்குப் பயன்படுத்தப் பட்டது.

(2) ஒளி மின்கலங்களிலுள்ள (photo electric cells) டங்ஸ்டன் நுண்ணிழை மீது தோரியம் படிந்திருக்கச் செய்தால் இழையின் எலெக்ட்ரான் உமிழும் ஆற்றல் அதிகரிக்கிறது.

(3) உயர் வெப்பநிலைகளில் செயல்படும் அயர்ன் ஆக்ஸைடு போன்ற வேகமாற்றிகளுக்கு உறுதுணையாக நிற்கிறது. பல கரிமச் சேர்மங்களின் தொகுப்பு முறைகளில் தோரியா வேகமாற்றியாக உதவுகிறது.

(4) மருத்துவத்துறையில் தோரியம் மற்றும் லாந்தனம் உப்புகள் காலராவைக் குணப்படுத்துவதில் பயன்படுத்தப்படுகிறது. புற்றுநோய் சிகிச்சையிலும் தோரியம் உதவுகிறது.

13-21. தோரியத்தின் சேர்மங்கள்

தோரியம் நேர்மின் தன்மையுடையது; தனது சேர்மங்களில் பெரும்பாலும் நான்கிணைதிறன் மட்டுமே கொண்டுள்ளது. தோரியம் (IV) சேர்மங்கள் பொதுவாக நிறமற்றவை; நீரில் கரையும் எளிய சேர்மங்கள் பிரிகையுற்று நிறமற்ற Th^{4+} அயனிகளை உண்டாக்குகின்றன. தோரியம் ஹைட்ராக்ஸைடு காரத் தன்மையுடையது. தோரிய உப்புக்கள் வெதுவெதுப்பான கரைசல்களில் எளிதில் நீராற் சிதைவுறுகின்றன. பெரும்பாலான தோரியச் சேர்மங்கள் அதிக காரத்தன்மையுடைய உலோக உப்புக்களுடன் அணைவுச்சேர்மங்களை உண்டாக்குகின்றன. தோரியம் நைட்ரேட் எண்ணற்ற இரட்டை உப்புக்களை உண்டாக்கும் தனி ஆற்றல் கொண்டு விளங்குகிறது.

மூவிணைதிறன், ஈரிணைத்திறன் கொண்ட தோரியச் சேர்மங்களில் அயோடைடுகள் ThI_3, ThI_2 (D'EYe 1949, Hayek 1949)—புரோமைடுகள் $ThBr_3$, $ThBr_2$ (Hayek, 1950) ஆகியவை குறிப்பிடத்தக்கனவாகும். மோனுக்ஸைடு ThO, மேற்பரப்பில் உண்டாகும் சேர்மம் ஆகும்; சல்ஃபைடுகள் ThS, Th_7S_3, Th_7S_{12} ஆகியவை அறியப்பட்டுள்ளன.

பெரும்பாலான தோரியச் சேர்மங்களின் தயாரிப்பில் நைட்ரேட் (அல்லது அதனைச் சுட்டெரித்துப் பெறப்படும் ஆக்ஸைடு) துவக்கப் பொருளாகப் பயன்படுகிறது. மோனஸைட் மணலிலிருந்து நைட்ரேட்டை தொழிலியல் முறையில் தயாரிக்கலாம்.

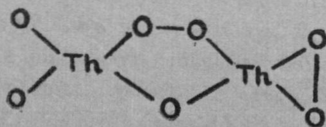
13-22. ஆக்ஸைடுகள்

(i) தோரியம் ஆக்ஸைடு தோரியா, ThO_2.; இது தோரியனைட் கனிமத்தில் யுரேனியம் டை யாக்ஸைடுடன் சேர்ந்து காணப்படுகிறது. தோரியம் ஹைட்ராக்ஸைடு அல்லது நைட்ரேட்டைச் சுட்டெரித்து இதனைத் தயாரிக்கலாம். இது வெண்ணிறத் தூளாகும். இதன் அடர்த்தி 9·87, வெண்காரம் போன்ற இளக்கியுடன் இதனை உருக்கும்போது படிக வடிவிற்கு மாற்றப்படுகிறது; இது கனசதுரவகையைச் சேர்ந்ததாகும். இந்த ஆக்ஸைடு 2000°-யிலும் ஹைட்ரஜனுல் ஒடுக்க மடைவதில்லை. ஹைட்ரோ குளோரிக் நைட்ரிக் அமிலங்களிலும் கரைவதில்லை, ஆனுல் இதனை கார உலோக ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டுடன் உருக்கி சல்ஃபேட்டாக மாற்றி அல்லது அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் காய்ச்சி கரைசலாக மாற்றலாம். எனினும் உருக்கப்பட்ட கார உலோக கார்பனேட்டுகள் அல்லது எரிசோடாவினுல் இது பாதிக்கப்படுவதில்லை. (TiO_2, ZrO_2, HfO_2 ஆகியவை கார

ஆக்ஸைடுகளுடன் உப்புக்களை உண்டாக்குவது போல ThO_2 உண்டாக்க முடிவதில்லை) இது மின் உலையில் போரானுடன் சேர்ந்து தோரியம் போரைடையும் கார்பனுடன் கூடி கார்பைடையும் தருகிறது. தூய தோரியம் டை யாக்ஸைடு கனல் ஒளிர்வு வெப்ப நிலையில் ZrO_2-ஐப் போல பிரகாசமான ஒளியை உமிழும் பண்பு உடையதல்ல. ஆனால் நிறமுடைய அருமண் உலோகங்களை (எ-டு CeO_2)ச் சிறு அளவுகளில் கொண்டுள்ள போது சுடரில் பிரகாசமான ஒளியை வீசுகிறது. இப் பண்பை அடிப்படையாகக் கொண்டு வாயு மாண்டில் தொழிலில் தோரியம் பயன் மிக்கதாக விளங்குகிறது. சுடப்பட்ட-தோரியா பல வினைகளில் வினைவேக மாற்றியாகச் செயல்படுகிறது: (i) சல்ஃபர் டை யாக்ஸைடை ஆக்ஸிஜனைக் கொண்டு ஆக்ஸிஜனேற்ற மடையச் செய்தல். (ii) நைட்ரிக் ஆக்ஸைடு ஆக்ஸிஜன் ஆகியவற்றிற்கிடையே நிகழும் வினை (iii) எஸ்ட்டர்கள் சிதைவடைதல்; ஆல்காஹால் அம்மோனியா ஆகியவற்றிலிருந்து அமீன்கள் தயாரித்தல் முதலியன.

(ii). தோரியம் ஹைட்ராக்ஸைடு, $Th(OH)_4$, (அ) $ThO_2 . nH_2O$. தோரியம் சல்ஃபேட் போன்ற ஒரு தோரியம் உப்புக் கரைசலுடன் எரிசோடா அல்லது அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடைச் சேர்த்தால் தோரியம் ஹைட்ராக்ஸைடு வெண்ணிற, பசை போன்ற வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இது ஹைட்ராக்ஸைடு தானா அல்லது ஆக்ஸைடின் நீரேறிய களியா (hydrogel) என்பது தெரியவில்லை. உள்ளமைப்பில் இது படிக உருவமற்றது; வீழ்படிவாகக் கிடைத்த கரைசலினுள்ளே நீண்ட நேரம் சூடேறிய பின்னர். இதன் அமைப்பு படிக வடிவுடைய தோரியம் ஆக்ஸைடின் அமைப்பை ஒத்துள்ளது. புதிதாகக் கிடைத்த வீழ்படிவு அமிலங்களில் எளிதில் கரைகிறது; காற்றிலுள்ள கார்பன் டை யாக்ஸைடை உறிஞ்சுகிறது. இவ்வாறாக இது திறன் மிக்க காரத்தின் தன்மைகளைப் பெற்றுள்ளது.

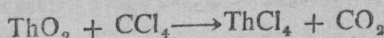
(iii) தோரியம் பெராக்ஸைடு: தோரியம் உப்புக் கரைசல்களுடன் 30% ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடைச் சேர்த்தால் வெண்மையான பிசுபிசுக்கான வீழ்படிவு உண்டாகிறது. இதன் அமைப்பு $Th_2O_7 . nH_2O$ இது $Th(OH)_2(OOH)_2$ $Th(OH)_3(OOH)$ ஆகியவற்றின் கலவையாக இருக்கலாம்.



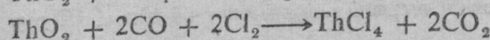
இது சிறிது நேரத்தில் $Th(OH)_3(OOH)$-ஆக மாறி விடுகிறது. துவக்கத்தில் கிடைக்கும் வீழ்படிவில் ஒரு தோரியம் அணுவிற்கு 1·5 அணுக்கள் செயல்திறமுடைய (active) நீரின் அளவைப் பற்றி ஏதும் தெரிவிக்கவில்லை. இத்தகைய சேர்மங்களிலுள்ள பெராக்ஸைடிக் ஆக்ஸிஜன், தோரியம் விகிதம் அவை வீழ்படிவாக்கப்படும் சூழ் நிலைகளைப் பொறுத்தது எனவும், இவ்வீழ்படிவில் இறுகப்பற்றி நிற்கும் நேர் அயனிகள் இருக்கலாம் எனவும் கருத்து தெரிவிக்கப்பட்டுள்ளது. (Katz Seaborg, 1957) எனவே $Th(OO)_3\,A^-\cdot 2{\cdot}5\,H_2O$ என்பதனை பொருத்தமான வாய்பாடாகக் கொள்ளலாம். A^- என்பது எடுத்துக் கொண்ட தோரியம் உப்பிலிருந்து பெறப்படும் நேர் அயனியாகும்; எனினும் இவ்வயனி நீராற் சிதைவு ஏற்படும்போது இழக்கப்படுகிறது. எனவே அமைப்பும் மாறுபடுகிறது.

13-23. ஹாலைடுகள்

(i) தோரியம் குளோரைடு, $ThCl_4$, இதனைப் பல வழிகளில் தயாரிக்கலாம். செஞ்சூட்டு நிலைக்குச் சூடேற்றப்பட்ட தோரியம் ஆக்ஸைடின் மீது கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு ஆவியை, அல்லது குளோரினும் கார்பன் மோனுக்ஸைடும் கலந்த கலவையைச் செலுத்தி தோரியம் குளோரைடைத் தயாரிக்கலாம்.

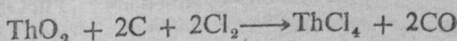


$$ThO_2 + CCl_4 \longrightarrow ThCl_4 + CO_2$$



$$ThO_2 + 2CO + 2Cl_2 \longrightarrow ThCl_4 + 2CO_2$$

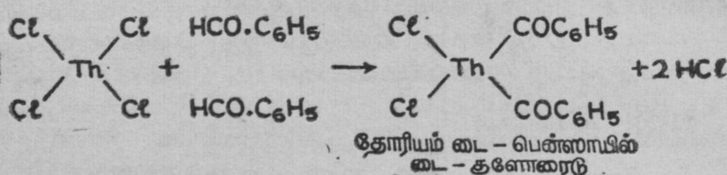
தோரியா, சர்க்கரை கலந்த கலவையைக் குளோரின் ஓட்டத்தில் நன்கு சூடேற்றியும் இதனைப் பெறலாம்,



$$ThO_2 + 2C + 2Cl_2 \longrightarrow ThCl_4 + 2CO$$

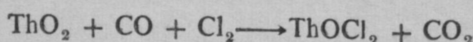
இது ஊசிவடிவப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இதன் ஆவி 400°-க்கு மேல் பிரிகையுறும். செஞ்சூட்டு நிலையில் ஆக்ஸிஜனுல் இது ஆக்ஸைடாக மாற்றப்படுகிறது. தோரியம் நீரில் கரையும் போது மிகுதியான வெப்பத்தை வெளியிடுகிறது; அப்போது அது விரிவான அளவில் நீராற் சிதைவுக்கு ஆளாகிறது. இது ஆல்கஹாலிலும் எளிதில் கரையும். ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரைந்துள்ள தோரியம் ஹைட்ராக்ஸைடின் கரைசல்களை ஆவியாக்கும்போது நீரேறிய குளோரைடும், சில நேரங்களில் ஆக்ஸி-குளோரைடுகளும் கிடைக்கின்றன. நீருடைய குளோரைடுகள் $ThCl_4.\,nH_2O$ என்னும் வாய்பாடால் குறிக்கப்படுகின்றன ($n=4,7,8,10$).

தோரியம் குளோரைடு மற்ற குளோரைடுகளுடன் கூடி இரட்டை உப்புக்களை $2M^{I}Cl.\ ThCl_4$ (அல்லது) $M^{I}_2[ThCl_6]$, உண்டாக்குகிறது. டைட்டேனியம், ஸிர்க்கோனியம் குளோரைடுகளைப் போலவே இது கூட்டுச் சேர்மங்களைத் தருகிறது. அம்மோனியாவுடனும் ($ThCl_4\ 6NH_3 \cdot ThCl_4 . 8NH_3$) அமீன்களுடனும் இத்தகைய சேர்மங்கள் கிடைக்கின்றன. பல்வேறு கரிமஆக்ஸிஜன் சேர்மங்களுடன்கூட்டுவினை மட்டுமே நிகழ்வதில்லை எடுத்துக் காட்டாக பென்ஸால் டி ஹைடுடன் இது கூடும்போது ஹைட்ரஜன் குளோரைடின் நீக்கமும் நிகழ்கிறது.



தோரியம் டை – பென்ஸாயில் டை – குளோரைடு

தோரியம் ஆக்ஸி குளோரைடு, $ThOCl_2$: தோரியம் குளோரைடை மேற்கூறிய முறைகளில் தயாரிக்கும்போது ஆக்ஸி குளோரைடு இடை நிலைப் பொருளாக உண்டாகிறது எனலாம்.

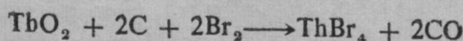


$$ThO_2 + CO + Cl_2 \longrightarrow ThOCl_2 + CO_2$$

இது நிறமற்ற ஊசி வடிவப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது.

புதிதாக வீழ்வாக்கப்பட்ட தோரியம் ஹைட்ராக்ஸைடை ஹைட்ரஜன் குளோரைடினுல் நிறைவுற்ற ஆல்காஹாலைச் சேர்த்தால் தோரியம் டை-ஹைட்ரோ-டை-குளோரைடு $Th(OH)_2 \cdot Cl_2 . 5H_2O$ கிடைக்கிறது.

(ii) தோரியம் புரோமைடு, $ThBr_4$ தோரியம் புரோமினுடன் நேரடியாகச் சேர்ந்து புரோமைடு உண்டாகிறது. நன்கு சூடேற்றப்பட்ட தோரியம் டை-யாக்ஸைடு, கார்பன் கலவை மீது புரோமின் ஆவியைச் செலுத்தியும், இதனைத் தயாரிக்கலாம்.



$$TbO_2 + 2C + 2Br_2 \longrightarrow ThBr_4 + 2CO$$

இது வெண்மையான படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இது நீர் உறிஞ்சும் இயல்புடையது. இது நீரில் எளிதில் கரையும். இதன் நீரியக் கரைசல்கள் நீராற் சிதைவுற்று ஆக்ஸி-புரோமைடை, $ThOBr_2$, த்தருகின்றன. தோரியம் புரோமைடு அம்மோனியாவை உறிஞ்சி $ThBr_4 . 3NH_3$-ஐத் தருகிறது.

(iii) தோரியம் அயோடைடு, ThI_4: தோரியத்தை அயோடின் ஆவியில் எரித்து டெட்ரா-அயோடைடைத் தயாரிக்கலாம். தோரியம் ஹைட்ராக்ஸைடை ஹைட்ரஜன் அயோடைடின் ஆல்காஹால் கரைசலுடன் வினைப்படுத்தினால் நீரேறிய உப்பு $ThI_4.10H_2O$ உண்டாகிறது. இதனை மெர்க்குரிக் அயோடைடுடன் உடனுடனாக (கூடவே) வீழ்படிவாக்கினால் நீர்க்கும் இயல்புடைய $ThI_4.5HgI_2.18H_2O$ படிகங்கள் கிடைக்கின்றன.

(iv) தோரியம் ஃபுளூரைடு ThF_4: 400-க்குச் சூடேற்றப்பட்ட நீரற்ற தோரியம் குளோரைடு அல்லது புரோமைடு மீது ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடைச் செலுத்தி நீரற்ற நிலையில் தோரியம் ஃபுளூரைடைத் தயாரிக்கலாம். இது வெண்மையான தூளாகும். தோரியம் ஹைட்ராக்ஸைடு மீது ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலம் வினைபுரிவதால் உண்டாகும் படிக நீருடைய ஃபுளூரைடும் $ThF_4.4H_2O$ வெண்ணிறத் தூளாகும். இது நீரில் கரையாது; மிகுதியான ஹைட்ரோ ஃபுளூரிக் அமிலத்திலும் கரையாது. எனவே தோரியம் உப்புக்களுடன் ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடு அல்லது அம்மோனியம் ஃபுளூரைடு சேர்க்கப்படும்போது தோரியம் ஃபுளூரைடு பசைபோன்ற வீழ்படிவாக உண்டாகிறது. தோரியம் ஃபுளூரைடிலிருந்து ஒருசில ஃபுளூரோ-உப்புக்கள் பெறப்பட்டுள்ளன; இவை $M^{I}[ThF_5]$, $M^{I}_{2}[ThF_6]$ என்ற அமைப்பு கொண்ட சேர்மங்களாகும். [M என்பது K அல்லது Rb ஆகும்.]

13-24. மற்றச் சேர்மங்கள்

(i) தோரியம் நைட்ரேட், $Th(NO_3)_4 \cdot 12H_2O$: தோரியம் ஹைட்ராக்ஸைடு நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்து சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தின் மீது உலர்த்தி தோரியம் நைட்ரேட்டைத் தயாரிக்கலாம். இது நீரிலும், ஆல்காஹாலிலும் கரையும். இதனைச் சூடேற்றினால் டை யாக்ஸைடைத் தருகிறது. இதன் நீரியக் கரைசல் நீராற்சிதைவுறுகிறது.



$$Th(NO_3)_4 + 4H_2O \rightleftharpoons Th(OH)_4 + 4HNO_3$$

தோரியம் நைட்ரேட் ஓரிணைத்திறன், ஈரிணைத்திறன் உடைய உலோகங்களின் நைட்ரேட்டுகளுடன் எளிதில் சேர்ந்து இரட்டை உப்புக்களை அழகியப் படிகங்களாகத் தருகிறது; இவை பெரும்பாலும் $M^{I}_{2}[Th(NO_3)_6]$ என்னும் வகையைச் சார்ந்தனவாகும். எ-டு $(NH_4)Th(NO_3)_6$; சில நீரேறிய கார உலோக நைட்ரேட்டோ-தோரேட்டுகள் $M^{I}[Th(NO_3)_5]$ என்னும் வகையைச் சேர்ந்தனவாகும். (எ-டு) $NH_4Th(NO_3)_5 \cdot 5H_2O$

(ii) தோரியம் அசெட்டேட் $Th(C_2H_3O_2)_4$: அசெட்டிக் அமிலத்தில் தோரியம் ஹைட்ராக்ஸைடின் கரைசலை ஆவியாக்கினுல் அசெட்டேட் நிறமற்ற ஊசிகளாகப் பிரிகின்றது. தோரியம் உப்புக் கரைசல்களை சோடியம் அசெட்டேட்டுடன் வினைப்படுத்தி கொதிக்க வைத்தால் உப்பு மூல அசெட்டேட்டுகள் வீழ்படிவுகளாகக் கிடைக்கின்றன.

(iii) தோரியம் சல்ஃபைடு ThS_2: தோரியத்தின் மீது சல்ஃபர் அல்லது ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு வினைபுரிந்து தோரியம் சல்ஃபைடு உண்டாகிறது. செஞ்சூட்டு வெப்பநிலையிலுள்ள தோரியம் ஆக்ஸைடுமீது ஹைட்ரஜனும், கார்பன் டை-சல்ஃபைடு ஆவியும் சேர்ந்த கலவையைச் செலுத்தியும் இச்சல்ஃபைடைத் தயாரிக்கலாம். இச்சேர்மம் மஞ்சள் நிறங்கலந்தது. தோரியா மீது கார்பன் டை சல்ஃபைடு வினைபுரிவதால் தோரியம் ஆக்ஸி சல்ஃபைடும், ThOS, உண்டாகிறது.

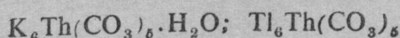
(iv) தோரியம் சல்ஃபேட் $Th(SO_4)_2$: தோரியம் டையாக்ஸைடை அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தில் கரைத்து ஆவியாக்கும் போது நீரற்ற தோரியம் சல்ஃபேட் கிடைக்கிறது. இது வெண்ணிறத் தூள்; நீரில் எளிதில் கரையும். கரைசலிலிருந்து வேறுபட்ட அளவில் படிக நீருடைய உப்புக்கள் கிடைக்கின்றன. 30-35°-ல் ஆவியாக்கும்போது $Th(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ உண்டாகின்றது; ஆனல் இது நிலையற்றது. சுமார் 45°-ல் $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$-ம் உயர் வெப்ப நிலைகளில் $Th(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$-ம் நிலையானவைகளாக உள்ளன.

தோரியம் சல்ஃபேட் கரைசல்களுடன் அம்மோனியம் கார உலோக சல்ஃபேட்டுக்களைச் சேர்க்கும்போது பல அணைவுச் சேர்மங்கள் சல்பேட்டோ-தோரேட்டுகள் உண்டாகின்றன. $M^I_2\,[Th(SO_4)_3]$, $M^I_4\,[Th(SO_4)_4]$, $M^I_6Th(SO_4)_5]$, $M^I_8\,[Th(SO_4)_6]$ எடுத்துக் காட்டாக, பொட்டாசியம் சல்ஃபேட்டுடன் கிடைக்கும் சேர்மங்களாவன: $2K_2SO_4.Th(SO_4)_2.2H_2O$; $K_2Th(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$

(v) தோரியம் ஆக்ஸலேட் $Th(C_2O_4)_6.6H_2O$: தோரியம் உப்புக் கரைசல்களுடன் ஆக்ஸாலிக் அமிலம் அல்லது கார உலோக ஆக்ஸலேட்டுகளைச் சேர்த்தால் தோரியம் ஆக்ஸலேட் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கின்றது. இது நீரிலும் நீர்த்த அமிலங்களிலும் கரையாது. தோரியம் உப்புக் கரைசல்கள் மிகுதியான கார உலோக ஆக்ஸலேட்டுடன் அணைவுச் சேர்மங்களை-ஆக்ஸலேட்டோ-தோரேட்டுகளை உண்டாக்குகின்றன. இவை பெரும்பாலும் $M^I_4\,Th(CeO_4)_4$ என்ற வகையில் அடங்கும்.

(vi) காா்பனேட்டுகள்: தோரியம் ஹைட்ராக்ஸைடு காற்றி லுள்ள காா்பன் டை யாக்ஸைடை உறிஞ்சும். தோரியம் கரைசல்களுடன் கார உலோக காா்பனேட் கரைசல்களைச் சோ்க்கும் போது உப்புமூல காா்பனேட்டுகள் உண்டாகின்றன. (எ-டு) $2\ Th(OH)_4 \cdot CO_2$; $ThOCO_3 . 8H_2O$ தோரியத்தின் இயல்பான காா்பனேட் தயாாிக்கப்படவில்லை.

தோரியம் ஹைட்ராக்ஸைடையும், மிகச் சிறிதளவே கரையும் வேறுபல தோரியம் சோ்மங்களையும் கார உலோக காா்பனேட் அல்லது அம்மோனியம் காா்பனேட்டைக் கொண்டுள்ள நீரைப் பயன்படுத்தி கரைசலாக மாற்றலாம். அப்பொழுது நீரில் எளிதில் கரையக் கூடிய அணைவுச் சோ்மங்கள் உண்டாவதே இதற்கு காரணமாகும். இவை காா்பனேட்டோ தோரேட்டுகள் $M^{I}_{6}[Th(CO_3)_5]$ எனப்படும். சோடியம் தோரியம் காா்பனேட்டை $Na_6\ Th(CO_3)_5 . 12H_2O$ தோரியம் நைட்ரேட் கரைசலை மிகுதியான கொதிக்கும் சோடியம் காா்பனேட்டில் சோ்த்து, முடிவில் ஆல்காஹாலைச் சோ்த்து தயாாிக்கலாம். இவ்வகையைச் சோ்ந்த மற்றும் சில சோ்மங்களாவன:


$K_6Th(CO_3)_5 . H_2O$; $Tl_6Th(CO_3)_5$

(vii) பாஸ்ஃபேட்டுகள்: ஒரு தோரியம் உப்புக் கரைசலுடன் சோடியம் ஹைட்ரோ பாஸ்ஃபேட் சோ்க்கப்படும்போது பசை போன்ற வீழ்படிவாக தோரியம் ஆா்த்தோ-பாஸ்ஃபேட் $Th_3(PO_4)_4 . 4H_2O$, கிடைக்கிறது. தோாியாவுடன் மைக்ரோ காஸ்மிக் உப்பைச் $[NaNH_4\ HPO_4 . H_2O]$ சோ்த்து உருக்கும்போது சோடியம் தோரியம் ஆா்த்தோ-பாஸ்ஃபேட், $Na\ Th_2(PO_4)_3$, உண்டாகிறது. தோரியம் குளோரைடு கரைசலுடன் பைரோ-பாஸ்ஃபாாிக் அமிலக் கரைசலைச் சோ்த்தால் தோரியம் பைரோ-பாஸ்ஃபேட் $ThP_2O_7 . 2H_2O$ கிடைக்கிறது. தோரியம் சல்ஃபேட்டு செஞ்சூட்டு நிலையில் பாஸ்ஃபாாிக் அமிலத்துடன் வினைபுாியும் போது தோரியம் மெட்டா-பாஸ்ஃபேட், $Th(PO_3)_4$, உண்டாகிறது.

ஏற்ற அளவுகளில் தோரியம் நைட்ரேட் கரைசலையும் பொட்டாசியம்-டை-ஹைட்ரஜன் பாஸ்ஃபேட் கரைசலையும் கலந்து ஒளி ஊடுருவும் ஜெல்லிகளாக (transparent jellies) தோரியம் பாஸ்ஃபேட் தயாாிக்கப்பட்டுள்ளது (prakash). இது மிகவும் நிலையானது; முழுமையாக ஒளி ஊடுருவும் இயல்புடையது. இதே போன்று தோரியம் மாலிப்டேட் தோரியம் ஆா்சினேட் ஜெல்லிகளும் தயாாிக்கப்பட்டு அவற்றைப்பற்றிய ஆய்வுகளும் நடத்தப் பட்டு வருகின்றன.

(viii) தோரியம் சிலிக்கேட்; தோரியம் டை யாக்ஸைடையும் படிகக் கல்லையும் (quartz) சேர்த்து உருக்கும்போது சிலிக் கேட்டுகள்–$Th\,Si_2O_6$, $Th\,SiO_4$-உண்டாகின்றன. $Th\,SiO_4$ என்னும் சேர்மம் இயற்கையில் ஆரஞ்ஜெயிட் (orangeite) என்னும் ஆரஞ்சு நிறப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது.

(ix) தோரியம் கார்பைடு ThC_2: தோரியம் டை யாக்ஸைடைக் கார்பனுடன் மின்னுலையில் சூடேற்றும்போது கார்பைடு உண் டாகிறது. இது தூய நிலையில் மஞ்சள் நிறப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இது நீர்த்த அமிலங்களால் மட்டுமின்றி நீரினாலும் சிதைவடைகிறது; அப்பொழுது அசெட்டிலீன் போன்ற பல ஹைட்ரோ கார்பன்களும் ஹைட்ரஜனும் வெளியிடப் படுகின்றன.

(x) தோரியம் நைட்ரைடு Th_3N_4: நைட்ரஜன் சூழலில் தோரியம் உலோகம் அல்லது தோரியம் ஆக்ஸைடு மெக்னீஷியம் ஆகிய வற்றின் கலவையைச் சூடேற்றினால் நைட்ரைடு உண்டாகிறது. இது மஞ்சள் அல்லது மஞ்சள் கலந்த பழுப்புநிறத் தூளாகும். காற்றில் இதனைச் சூடேற்றினால் தீப்பற்றி எரிந்து ThO_2-ஐத் தருகிறது.

13-25. அணைவுச் சேர்மங்கள்

தோரியம் ஹாலைடுகள் ஆல்காஹால்கள், ஆல்டி ஹைடுகள் கீட்டோன்கள், எஸ்ட்டர்கள் போன்றவற்றுடன் கூட்டுச் சேர் மங்களைக் கொடுக்கின்றன. இச் சேர்மங்கள் சிதைவுற்று ஹாலஜனை வெளியிடுகின்றன. தோரியம் புரோமைடு ஈத்தைல் பென்சோவேட்டுடன் கொதிக்க வைக்கும்போது முதலில் கூட்டுச் சேர்மத்தைத் தருகிறது. பின்னர் அது சிதைவுற்று ஈத்தைல் புரோமைடு, தோரியம் பென்சோவேட் $Th(O.\,CO.\,C_6H_5)_4$ தருகிறது. இச் சேர்மங்களில் பெரும்பாலும் 4 மூலக்கூறுகள் கரிமக்கூறு அடங்கியுள்ளது.

நீரிலிருக்கும் தோரியம் உப்பு மற்றும் அசெட்டைல் அசெட் டோனுடன் காரம் அல்லது அம்மோனியா வினைபுரியும்போது தோரியம் அசெட்டைல் அசெட்டோனேட், ThA_4, உண்டாகிறது. இது அம்மோனியாவுடன் $(ThA_4)_2.NH_3$ போன்ற கூட்டுச் சேர் மங்களைத் தருகிறது.

தோரியம் ஃபுளூரைடு நீரில் சிறிதளவே கரையும். எனவே எளிதில் ஹாலைடு அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்குவதில்லை. முன்பே கூறியது போல $M^I_2[ThF_6]$, $M^I_2[ThF_6]$ போன்ற

உப்புக்களைத் தருகிறது. $CS_2[ThCl_6]$ போன்ற சில குளோரைடுகளும், $(PYH)_2ThBr_6$ போன்ற சில புரோமைடுகளும் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளன.

13-26. பகுப்பாய்வு

தனிமத்தைக் கண்டறியும் பண்பறி பகுப்பாய்வு: (i) தோரிய உப்பு அம்மோனியம் குளோரைடு, அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசல்களுடன் வெண்மையான வீழ்படிவைக் கொடுக்கிறது. இவ்வீழ்படிவு நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரையும். அமிலத்தில் கரைந்த வீழ்படிவுடன் ஆக்ஸாலிக் அமிலத்தைச் சேர்க்கும்போது தோரிய ஆக்ஸலேட் வெண்ணிற வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இவ்வீழ்படிவு அம்மோனியம் ஆக்ஸலேட் கரைசலில் கரையும்.

(ii) தோரியம் உப்பு பேரியம் கார்பனேட் கரைசலுடன் குளிர்ந்த நிலையில் வெண்மையான வீழ்படிவைக் கொடுக்கிறது.

(iii) மெட்டா நைட்ரோ பென்ஸாயிக் அமிலத்துடன் தோரிய உப்பின் நடுநிலைக்கரைசலை 80°C-க்குச் சூடேற்றும்போது வெண்மையான $Th(O_2NC_6H_4COO)_4$ வீழ்படிவு உண்டாகிறது.

(iv) பொட்டாசியம் அயோடைடுடன் (KIO_3) 50%-ன் நைட்ரிக் அமிலம் கலந்த கரைசலைச் சேர்த்தால் வெண்ணிற வீழ்படிவு கிடைக்கும். (சீரிய உப்பு பொட்டாசியம் அயோடேட்டுடன் வெண்ணிற வீழ்படிவை கொடுக்கும்; ஆனால் அது நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைந்து விடும்).

2. எடையறி பகுப்பாய்வு: (i) தொரியம், தோரியம் ஆக்ஸலேட் வீழ்படிவாக்கப்பட்டு பின்னர் வெப்பத்தின் மூலம் தோரியாவாக (ThO_2) மாற்றப்பட்டு எடை காணப்படுகிறது.

(ii) கொதிக்கும் நடுநிலையான தோரியம் உப்புக்கரைசலில் செபேசிக் அமிலம் [Sebasic Acid, $COOH(CH_2)_8COOH$] சிறிதளவு அதிக அளவில் ஊற்றப்பட்டால் தோரியம் செபேசேட் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இதனை அதிக வெப்பப் படுத்தினால் தோரியா (ThO_2) கிடைக்கும். இதன் எடையை கண்டுபிடித்து, பின்னர் கரைசலிலுள்ள தோரியத்தின் எடையைக் கணக்கிடலாம்.

13 (b). யுரேனியம்

(Uranium)

அணு எண்	92	238.07	அணு எடை எண்
அடர்த்தி கி./மி.லி.	19·05	6,5,4,3	ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலை
உருகுநிலை,–°C	1133	U 1·7	எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
கொதி நிலை,–°C	3818	யுரேனியம்	
எலெக்ட்ரான் அமைப்பு	[Rn] $5f^3 \cdot 6d^1 \cdot 7s^2$	சாய்சதுரம்	படிக அணிக் கோவை

13-27. வரலாறு

1789-ம் ஆண்டில் கிளாப்ரோத் (Klaproth) என்ற ஜெர்மன் வேதியியல் வல்லுநர் பிட்ச்பிளென்டு தாதுவை ஆராய்ந்தபோது அதில் புதியதொரு தனிமம் இருப்பதாக அறிந்தார். இத் தாதுவை இராஜத்திராவகத்தில் கரைத்துக் கிடைத்த தெளிவான கரைசலுடன் காரத்தைச் சேர்த்தபோது மஞ்சள்நிற வீழ்படிவு கிடைத்தது. சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தைச் சேர்க்கும் போது மஞ்சள்நிற சல்ஃபேட்டும், நைட்ரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் பச்சைநிற நைட்ரேட்டும் கிடைத்தன. கிளாப்ரோத் புதிய தனிமத்திற்கு அப்பொழுது கண்டுபிடிக்கப்பட்ட யுரேனஸ்

என்னும் கிரகத்தின் நினைவைப் போற்றும் வகையில் யுரேனியம் என்று பெயரிட்டார். அவர் இத் தனிமத்தை உலோக நிலையில் பிரித்தெடுக்கும் முயற்சிகளில் ஈடுபட்டார். ஆனால் 1841-ல் பெலிகாட் (peligot) என்பவரே இதனை முதன் முதலில் உலோக நிலையில் பிரித்தெடுத்தவர் ஆவார். பிளாட்டின மூசையில் நீரற்ற யுரேனியம் குளோரைடை, UCl_4, பொட்டாசியத்துடன் சூடேற்றி இவ்வுலோகத்தைக் கறுப்புநிறத் தூளாக தயாரித்தார். ஹென்றி பெக்குரல் 1896-ல் யுரேனியத்தின் கதிரியக்கத் தன்மையைக் கண்டறிந்தார். 1938-39-ல் அணுக்கருப் பிளத்தல் (Nuclear fission) கண்டுபிடிக்கப்பட்ட பின்னரே யுரேனியத்தின் முக்கியத்துவம் உணரப்பட்டது எனலாம். இயற்கையில் கிடைக்கும் யுரேனியமானது U^{238}, U^{235}, U^{234} ஆகிய முக்கிய மூன்று ஐசோடோப்புகளின் கலவையாகும்.

13·28. தோற்றம் (கனிப்பொருளியல்)

யுரேனியம் தனிநிலையில் கிடைப்பதில்லை. அரிதாகக் கிடைக்கும் சில கனிமங்களுடன் சேர்ந்தே காணப்படுகிறது. பூமியின் மேலோட்டில் இதன் விகிதம் சுமார் 0·0004% ஆகும். கடல் நீர், பாறைகள் முதலியவற்றிலும் யுரேனியம் பரவலாக உள்ளது. கடல்நீரில் இதன் அளவு 10^{-6} கிராம்/லிட்டர் எனக் கணக்கிட்டுள்ளனர். யுரேனியத்தின் முக்கிய தாதுக்களாவன:

(1) பிட்ச் பிளெண்டு, (pitch blende) U_3O_8: இது யுரேனியத்தைக் கொண்ட சிக்கலான ஆக்ஸைடு தாதுவாகும். இத்துடன் அயர்ன், லெட், பிஸ்மத் கால்சியம் ஆக்ஸைடுகள், தோரியா மற்றும் அருமண் உலோகங்கள் ஆகியவை கலந்து காணப்படுகின்றன.

(2) கார்னோடைட், (carnotite) $K_2O\cdot 2UO_3\cdot V_2O_5\cdot 3H_2O$ அல்லது $K(UO_2)VO_4\cdot 3H_2O$; நீரேறிய பொட்டாசியம் யுரேனைல் வெனடேட் ஆகும். இதில் யுரேனியத்தின் அளவு 65-90% எனலாம்.

(3) பெர்க்குரலைட், (Becquerelite) $(Pb.UO_2)O.2H_2O$

(4) ஆட்டுனைட், (Autunite) $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2\cdot 8H_2O$ இவற்றில் பிட்ச் பிளெண்டு, கார்னோடைட் ஆகிய இரண்டு மட்டுமே முக்கியமானவையாகும். யுரேனியத் தாதுக்கள் கடாங்கா (பெல்ஜியன் காங்கோ) கனடாவின் வடமேற்குப் பகுதி, அமெரிக்காவில் கொலராடோ, ஆஸ்திரேலியாவில் வடபகுதி, போர்ச்சுகல், இங்கிலாந்தில் கார்ன்வால் ஆகிய இடங்களில்

கிடைக்கின்றன. நம் நாட்டில் வங்காளம் பீகாரிலுள்ள கயா மாவட்டம் ஆந்திராவில் நெல்லூர் ஆகிய இடங்களில் காணப் படுகின்றன.

13.29. பிரித்தெடுத்தல் (உலோகவியல்)

யுரேனியத்தைப் பிரித்தெடுக்கும்முறை பல படிநிலைகளில் நிகழ்த்தப்படுகின்றது; பல்வேறு காரணங்களால் சிக்கல் நிறைந்த தாகவும் உள்ளது.

(i) பெரும் அளவில் கனிமங்களைக் கையாள வேண்டி யிருப்பதால் அவற்றை முதலிலேயே அடர்ப்பிக்க வேண்டியது (preconcentration) அவசியமாகிறது.

(ii) ஊறவைத்துக் கரைத்து (leaching) அல்லது சூடேற்றிக் கரைத்து (disgesting) யுரேனியம் கரைசல் நிலைக்கு மாற்றப்படு கிறது.

(iii) மூலக் கரைசலிலிருந்து வீழ்படிவாக்கல், அயனி பரி மாற்றம் அல்லது கரைப்பானல் பிரித்தெடுத்தல் மூலம் யுரேனி யத்தைப் பிரித்தல்.

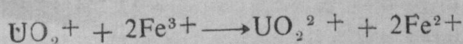
இவ்வாருகத் தாதுவிலிருந்து யுரேனியத்தை யுரேனோ யுரேனிக் ஆக்ஸைடு, U_3O_8, அல்லது யுரேனைல் நைட்ரேட் $UO_2^{\cdot}(NO_3)_2$ உப்புக்களைத் தயாரித்த பின்பு இவ்வுப்புக்களிலிருந்து உலோகத்தைப் பெறுதல் வேண்டும்.

(1) பிட்ச் பிளெண்டு தாதுவிலிருந்து: தாதுவில் மிகச் சிறிய அளவிலேயே யுரேனியம் உள்ளதால் தாதுவைக் கரைப்பது செலவு மிக்கதாகும். எனவே இதனை முன்னதாகவே அடர்ப்பிக்க வேண்டும் பிட்ச் பிளெண்டு, அதனுடன் சேர்ந்திருக்கும் ஏனையப் பொருள்களைவிட அதிகமான அடர்த்தியுடையது; எனவே ஒப்பு அடர்த்தி முறையைக் (gravity method) கையாண்டு இவற்றைப் பிரித்துவிடலாம். ஆனல் கார்னேடைட் தாதுவில் இம்முறை பயன்படுவதில்லை.

அடர்ப்பிக்கப்பட்ட தாதுவை எதிர் அனல் உலையிலிட்டுத் தொடக்கத்தில் வறுத்தல் வேண்டும். (preliminary roasting), தாதுவிலுள்ள சல்ஃபர், ஆர்சனிக் மற்றும் எளிதில் ஆவியாகும் கரிமப் பொருட்கள் அனைத்தும் அகற்றப்படுகின்றன. இதனுடன் சோடியம் குளோரைடு சேர்த்து 800°-வரை சூடேற்ற வேண்டும். இதனல் தாதுவிலுள்ள சில்வர், ரேடியம் முதலியவை அவற்றின் குளோரைடுகளாக மாற்றப்படுகின்றன. பின்னர் தாதுவை

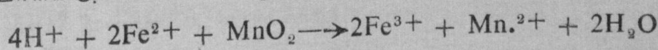
அமிலத்தைக் கொண்டோ அல்லது காரத்தைப் பயன்படுத்தியோ கரைக்கலாம்; இது அத் தாதுவிலுள்ள மாசுகளைப் பொருத்தாகும். பொதுவாக அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தியே கரைப்பது வழக்கம். வறுக்கப்பட்ட தாதுவை நீரில் கரைத்து பின்னர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தைச் சேர்த்தால் (i) $PbSO_4.BaSO_4.RaSO_4 \cdot Bi_2(SO_4)_3$. SiO_2 முதலியவை கரையாமலிருப்பதால் இவற்றை வடிகட்டி நீக்கி விடலாம். (ii) கரைசலுடன் சுண்ணும்பு நீரைச் (PH 2.8 வரும்வரை) சேர்த்து பின்னர் ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலைச் சேர்த்தால் $CaSO_4$ வீழ்படிவாகிறது. கரைசலில் யுரேனைல் சல் பேட்டும் தங்குகிறது. கரைசலைப் பிரித்தெடுத்து மிகுதியான சோடியம் கார்பனேட்டைச் சேர்த்தால் Fe, Al, Ni, CO முதலியவை வீழ்படிவுகளாகத் தங்கிவிடுகின்றன. கரைசலில் சோடியம் யுரேனைல் கார்பனேட் உள்ளது. இதனுடன் சோடியம் ஹைட்ராக் ஸைடைச் சேர்த்தால் மாசுகள் கலந்த சோடியம் டை-யுரேனேட் உண்டாகிறது. இதனை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தினுல் யுரேனைல் குளோரைடு கரைசல் கிடைக்கிறது. இதன் வழியே ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு வாயுவைச் செலுத்தினுல் மாசுகள் சல்ஃபைடுகளாக வீழ்படிவாகின்றன. கரைசலிலுள்ள யுரேனைல் குளோரைடுடன் அம்மோனியாவைச் சேர்த்தால் அம்மோனியம் டை-யுரேனேட் கிடைக்கிறது. இதனை வறுத்தால் தூய U_3O_8 உண்டாகிறது. இதனை நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, கரைசலை அடர்வாக்கினுல் யுரேனைல் நைட்ரேட் படிகங்கள் கிடைக்கின்றன.

பொதுவாக ஆறு இணைதிறனுடைய யுரேனியச் சேர்மங்கள் எளிதில் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தில் கரைகின்றன. குறைந்த ஆக்ஸி ஜனேற்ற நிலைகளிலுள்ள யுரேனியத்தைக் கொண்ட கனிமங்களைக் கையாளும்போது ஆக்ஸிஜனேற்றம் நிகழ்வதற்கேற்ற சூழ்நிலைகள் இருந்தால்தான் யுரேனியம் முழுவதையும் பிரித்தெடுக்க முடியும். பிட்ச் பிளெண்டுத் தாதுவைக் கரைக்கும்போது ஆக்ஸிஜனேற்றி களுடன் வினைப்படுத்த வேண்டும். மாங்கனீஸ் டை யாக்ஸைடு, ஃபெர்ரிக் அயனி, குளோரேட் அயனி, ஆக்ஸிஜன் ஆகிய ஆக்ஸி ஜனேற்றிகள் இதற்குப் பயன்படுவனவாகும். இயற்கையில் கிடைக்கும் தாதுவிலேயே இருப்பதனுல் ஃபெர்ரிக் அயனி இதற்கு ஏற்றதாகும்.

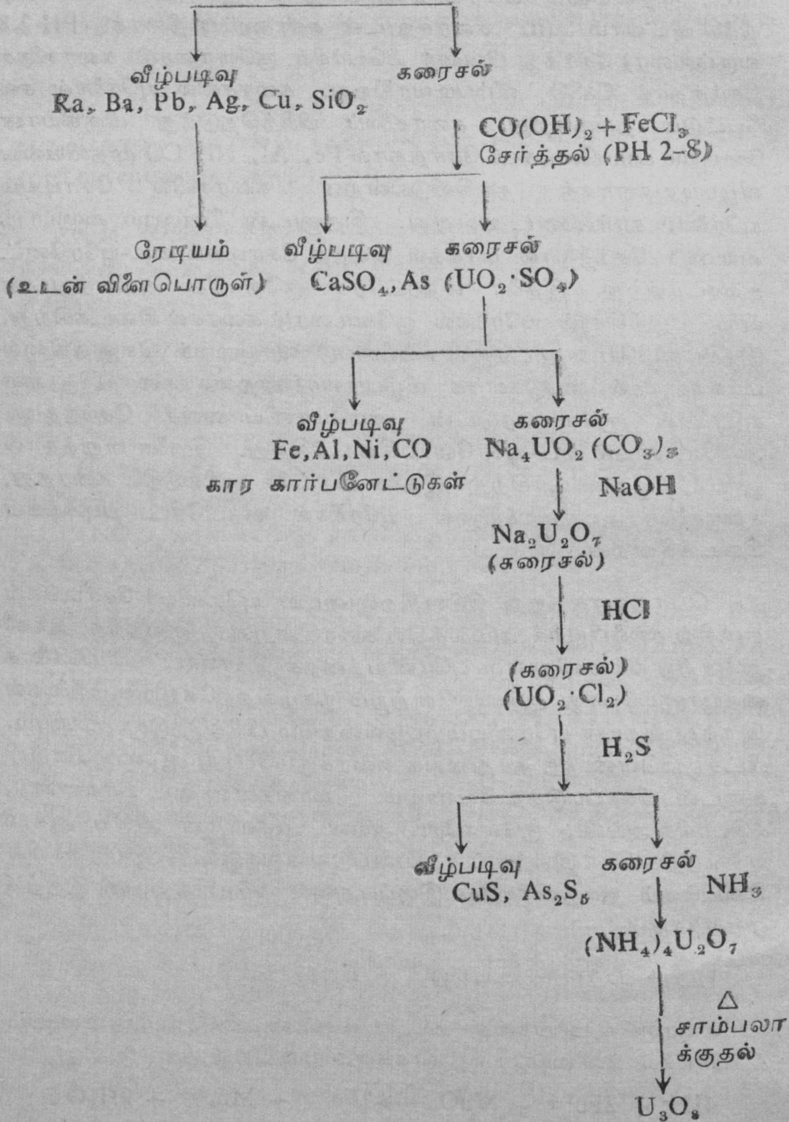


$$UO_2^{+} + 2Fe^{3+} \longrightarrow UO_2^{2+} + 2Fe^{2+}$$

கரைசலில் மாங்கனீஸ் டை யாக்ஸைடைச் சேர்ப்பதன் மூலம் ஃபெர்ரிக் அயனியைப் பாதுகாக்கவும் முடிகிறது.



$$4H^{+} + 2Fe^{2+} + MnO_2 \longrightarrow 2Fe^{3+} + Mn^{2+} + 2H_2O$$



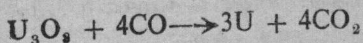
பிட்ச் பிளெண்டு
600°-ல் வறுத்தல்;
NaCl-உடன் 800°-க்கு சூடேற்றுதல்
நீரில் கரைத்து H_2SO_4 சேர்த்தல்
வீழ்படிவு
Ra, Ba, Pb, Ag, Cu, SiO_2
கரைசல்
$CO(OH)_2 + FeCl_3$
சேர்த்தல் (PH 2-8)
ரேடியம்
(உடன் விளைபொருள்)
வீழ்படிவு
கரைசல்
$CaSO_4$, As ($UO_2 \cdot SO_4$)
வீழ்படிவு
Fe, Al, Ni, CO
கார கார்பனேட்டுகள்
கரைசல்
$Na_4UO_2(CO_3)_3$
NaOH
$Na_2U_2O_7$
(கரைசல்)
HCl
(கரைசல்)
($UO_2 \cdot Cl_2$)
H_2S
வீழ்படிவு
CuS, As_2S_5
கரைசல்
NH_3
$(NH_4)_4U_2O_7$
△
சாம்பலாக்குதல்
U_3O_8

சில வேளைகளில் கரைசலில் PH 5 அல்லது 6 ஆக இருக்கும் போது ஃபெர்ரஸ் அயனியை காற்றின் விளைக்கு உட்படுத்தி (aeration) ஃபெர்ரிக் அயனியை உண்டாக்கலாம். ஃபெர்ரிக் அயனியை ஆக்ஸிஜனேற்றியாகப் பயன்படுத்துவதில் சில நன்மைகள் உண்டு. கனிமத்தில் பாஸ்ஃபேட் இருந்தால் அது யுரேனியம் பாஸ்ஃபேட் வீழ்படிவாவதற்குக் காரணமாக அமையும். ஆனால் ஃபெர்ரிக் அயனி இருந்தால் அது நிலையான அணைவுச் சேர்ம அயனியை உண்டாக்குவதால் யுரேனியம் வீழ்படிவாவது தடுக்கப்படுகிறது.

(2) கார்னோடைட் தாதுவிலிருந்து (i) பொடி செய்யப்பட்ட கார்னோடைட் கனிமம் பொட்டாசியம் ஹைட்ரோ சல்ஃபேட் டுடன் உருக்கப்படுகிறது. கிடைக்கும் பொருளை நீரில் கரைத்து கரைசலை அடர்வித்தால் வெனேடியம், யுரேனியம் இரட்டை சல்ஃபேட்டுகள் படிகங்களாகக் கிடைக்கின்றன. இவற்றை ஸிங்க், சல்ஃபியூரிக் அமிலம் கொண்டு ஒடுக்கிய பின்னர் கரைசலுடன் அம்மோனியா மற்றும் அம்மோனியம் கார்ப னேட்டைச் சேர்க்கும்போது வெனேடியம் வீழ்படிவாகிறது. வடிநீரைக் கொதிக்க வைத்தால் அம்மோனியம் டை யுரேனேட், $(NH_4)_2U_2O_7$, வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இதனை வறுத்தால் யுரேனியம் ஆக்ஸைடு U_3O_8 கிடைக்கிறது.

(ii) கார்னோடைட் கனிமத்தைச் சோடியம் சல்ஃபேட் டுடன் உருக்கி, விளை பொருளை நீரில் கரைக்கும்போது கரைசலில் வெனேடியம் உள்ளது.; யுரேனியம் வீழ்படிவில் உள்ளது. இந்த வீழ்படிவை சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தில் கரைத்தால் யுரேனைல் சல்ஃபேட் கரைசலில் கிடைக்கும். இதனுடன் மிகுதியாகக் கார்பனேட் சேர்த்து கிடைக்கும் வீழ்படிவை நீக்கிவிட வேண்டும். கரைசலிலுள்ள யுரேனைல் உப்புடன் ஈதர் கரைப்பானைச் சேர்த்துக் குலுக்க வேண்டும். மேலேயுள்ள ஈதர் அடுக்கைத் தனியாகப் பிரித்தெடுத்து நீர்த்த அமிலத்தைச் சேர்த்தால் யுரேனைல் நைட்ரேட் கிடைக்கிறது. இதனை ஆவியாக்கி வறுத்தால் தூய U_3O_8 கிடைக்கிறது.

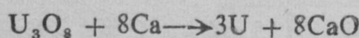
உலோகத்தைத் தயாரித்தல்: (1) ஆக்ஸைடை ஒடுக்குதல் யுரேனியம் ஆக்ஸைடுகளை (U_3O_8, UO_2 அல்லது UO_3) கார்பன், அலுமினியம், கால்சியம் அல்லது கால்சியம் கார்பைடு கொண்டு ஒடுக்கினால் யுரேனியம் உலோகம் கிடைக்கிறது.



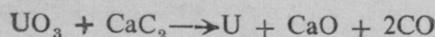
$$U_3O_8 + 4CO \longrightarrow 3U + 4CO_2$$



$$3UO_2 + 4Al \longrightarrow 3U + 2Al_2O_3$$

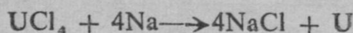


$$U_3O_8 + 8Ca \longrightarrow 3U + 8CaO$$



$$UO_3 + CaC_2 \longrightarrow U + CaO + 2CO$$

(2) ஹாலைடுகளை ஒடுக்குதல்: சோடியம் அல்லது கால்சியத்தைப் பயன்படுத்தி யுரேனியம் ஹாலைடுகளை ஒடுக்கி யுரேனியத்தைப் பெறலாம்:



$$UCl_4 + 4Na \longrightarrow 4NaCl + U$$

(3) மின் பகுப்பு முறை: உருக்கப்பட்ட யுரேனியம் உப்புக்களை (நான்கிணை திறன் உடையவை), கார உலோக ஹாலைடு அல்லது கார மண் உலோக ஹாலைடுகளுடன் கலந்து குறைந்த வெப்ப நிலைகளில் மின்னாற் பகுத்து யுரேனியத்தைப் பெருமளவுகளில் தயாரிக்கலாம். சம எடையுள்ள கால்சியம் குளோரைடும் சேர்த்த கலவையுடன் பொட்டாசியம் யுரேனியம் புளூரைடைச், KUF_5, சேர்த்து கிராஃபைட் மூசையில் மின்னாற் பகுக்கப் படுகிறது. கிராஃபைட் நேர்மின் முனையாகவும் மூசையின் நடுவிலுள்ள மாலிப்டினம் தண்டு எதிர்மின் முனையாகவும் செயல் படுகின்றன.

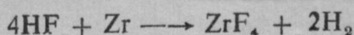
(4) அயனிப் பரிமாற்று முறை: அண்மைக் காலத்தில் உருவாக்கப்பட்ட இம்முறை பயன்மிக்கதாகும். அயனிப் பரிமாற்றுப் பிசின்கள் (Resins) என்பவை உயர்ந்த பலபடிகளான (polymeric) மின்பகு பொருள்களாகும்; இவற்றில் அயனி வினைத் தொகுதிகள் (functional groups) உள்ளன. இப்பிசின்கள் மிக அதிகமான அளவில் குறுக்குப் பிணைப்புகளை (cross-linked)க் கொண்டு இருப்பதால் இவை நீரில் கரைவதில்லை. சுருக்கமாக, அயனிப் பரிமாற்றுப் பிசின்களை நீரில் கரையாத அமிலங்கள் அல்லது காரங்கள் எனவும், இவை எதிர் அயனிகள் அல்லது நேர் அயனிகளை இடப்பெயர்ச்சி செய்வதன் மூலம் தக்க மின்னேற்றமுடைய அயனிகளுடன் சேர்ந்து நீரில் கரையாத உப்புக்களைத் தருபவை எனவும் கொள்ளலாம்.

தற்காலத்தில் பயன்படுவது கூழில் பிசின்முறை (Resin-in-pulp Process) எனப்படும். கறைபடா எஃகினாலானதும் (stainless steel), துளைகளைக் கொண்டதுமான கூடைகளில் பெரிய துகள்களாயுள்ள பிசின்கள் எடுத்துக் கொள்ளப் படுகின்றன. கூடையிலுள்ள துவாரங்கள் பிசின் மணிகளைவிடச் சிறியவை. ஆனால் கூழின் துகள்களைவிடப் பெரியவை. முதலில் கூழானது மேலிருந்து கீழே இறக்கப்படுகிறது; தொடராக அமைந்துள்ள கலங்களில் வைக்கப்பட்டுள்ள எஃகு கூடைகளில் அயனிப் பரிமாற்றுப் பிசின்

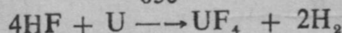
கள் நிரப்பப் பட்டுள்ளன; இவைகளின் வழியே கரடுமுரடான துகள்கள் நீக்கப்பட்ட கூழ் செலுத்தப்படுகிறது. பிசின்களைக் கொண்ட கூடைகளைக் கரைசலில் மேலும் கீழுமாக மெதுவாக அசைப்பதற்கு ஓர் அமைப்பு உள்ளது. இவ்வாறு கழுவுதல் முடிந்த யுரேனியம் நிறைந்த பிசின்களிலிருந்து ஏற்ற முனைவுகொள் கரைப்பானை (eluant)க் கொண்டு பிரிக்க வேண்டும். பின்னர் இக் கரைப்பானிலிருந்து யுரேனியம் வீழ்படிவாகப் பெறப் படுகிறது. இம்முறைக்கு நான்கிணைய அமீன் பிசின்கள் (Quaternary amine resins) மிகப் பொருத்தமானவை எனக் கண்டறியப் பட்டுள்ளது.

5. கரைப்பானுல் பிரித்தெடுத்தல் (Solnent extraction) முறை: யுரேனியத்தைக் கொண்டுள்ள நீரியக் கரைசலுடன் நீரில் கலவாத ஓர் கரிமக் கரைப்பானை சேர்த்தால் யுரேனியம் கரிம அடுக்கை நாடிச் சென்றடைகிறது (extrated preferentially). கரைப் பானைக் கொண்டு பிரித்தெடுக்கும் இம்முறையில் பலவழிகள் உள்ளன. டை-ஈத்தைல் ஈதர், மீத்தைல் ஐஸோ-ப்யூட்டைல் கீட்டோன் ஆகியவை யுரேனைல் நைட்ரேட் கரைசலிலிருந்து யுரேனியத்தைப் பிரித்தெடுக்கின்றன. [கரைசல் அதிகமான நைட்ரேட் அயனிகள் அடர்வுடையதாக இருத்தல் வேண்டும்]. நீரியக் கரைசல்களிலிருந்து யுரேனியத்தைப் பிரித்தெடுக்க டிரை-ப்யூட்டைல் பாஸ்ஃபேட் பயன்படுகிறது. மண்ணெண்ணெயில் கரைத்த டோ-டெக்கைல் பாஸ்ஃபாரிக் அமிலம் (dodecyl phosphoric acid) அல்லது டிரை-n-ஆக்டைல் அமீன் (tri-n-octyl amine) நீரியக் கரைசல்களிலிருந்து முழுமையாக யுரேனியத்தைப் பிரித் தெடுக்க உதவுகிறது.

(6) ஃபுளூரைடு ஆவியாகும் (Fluoride volatility) முறை: அணுக்கரு உலைகளில் பயன்படும் ஸிர்க்கோனியம் வகையைச் சார்ந்த எரிபொருள் தனிமங்களிலிருந்து யுரேனியத்தை மீட்பதற்கு இம்முறை வகை செய்கிறது. இத்தனிமங்களை நீரற்ற ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடுடன் 650°-யிலுள்ள சோடியம் ஃபுளூரை டும் ஸிர்க்கோனியம் டெட்ரா ஃபுளூரைடு சேர்ந்த உருக்குக் கலவையில் (melt) கரைக்க வேண்டும்.

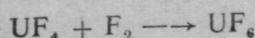


$$4HF + Zr \longrightarrow ZrF_4 + 2H_2$$

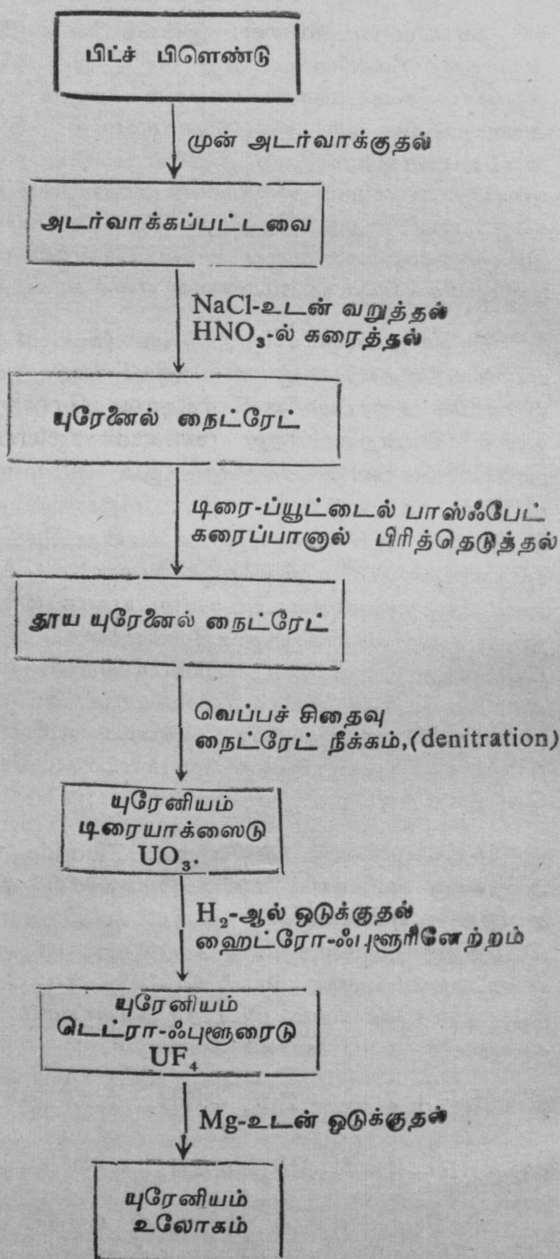


$$4HF + U \xrightarrow{650^\circ} UF_4 + 2H_2$$

மிகுதியாகவுள்ள ஃபுளூரினுடன் உருகிய நிலையிலுள்ள உப்பு வினைபுரிந்து யுரேனியம் ஹெக்ஸா ஃபுளூரைடு உண்டாகிறது.

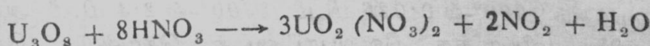


$$UF_4 + F_2 \longrightarrow UF_6$$


பிட்ச் பிளெண்டு
முன் அடர்வாக்குதல்
அடர்வாக்கப்பட்டவை
NaCl-உடன் வறுத்தல்
HNO$_3$-ல் கரைத்தல்
யுரேனைல் நைட்ரேட்
டிரை-ப்யூட்டைல் பாஸ்ஃபேட்
கரைப்பானுல் பிரித்தெடுத்தல்
தூய யுரேனைல் நைட்ரேட்
வெப்பச் சிதைவு
நைட்ரேட் நீக்கம்,(denitration)
யுரேனியம்
டிரையாக்ஸைடு
UO$_3$.
H$_2$-ஆல் ஒடுக்குதல்
ஹைட்ரோ-ஃப்ளூரீனேற்றம்
யுரேனியம்
டெட்ரா-ஃபுளூரைடு
UF$_4$
Mg-உடன் ஒடுக்குதல்
யுரேனியம்
உலோகம்

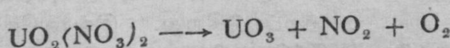
ஹெக்ஸா-ஃபுளூரைடை ஃபுளூரினுடன் 100° முதல் 400° வரையிலுள்ள சோடியம் ஃபுளூரைடு கொண்டு உறிஞ்சுவதால் மேலும் தூய்மையாக்கப் படுகிறது.

(7) தற்கால முறை: யுரேனியத் தாதுவை அடர்வாக்கிப் பெறும் அடர்வுகளை சோடியம் குளோரைடுடன் வறுத்து, பின்னர் நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைக்க வேண்டும்.



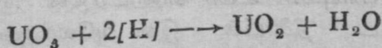
$$U_3O_8 + 8HNO_3 \longrightarrow 3UO_2(NO_3)_2 + 2NO_2 + H_2O$$

இதனை மண்ணெண்ணெயில் கரைத்த டிரை-ப்யூட்டைல் பாஸ்ஃபேட்டைக் கொண்டு கரைப்பானுல் பிரித்தெடுக்கும் முறையில் தூய்மையாக்க வேண்டும். தூய யுரேனைல் நைட்ரேட்டை வெப்பச் சிதைவிற்கு ஆளாக்கினுல் யுரேனியம் டிரை-யாக்ஸைடு கிடைக்கிறது.

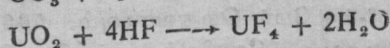


$$UO_2(NO_3)_2 \longrightarrow UO_3 + NO_2 + O_2$$

இதனை ஹைட்ரஜனைக் கொண்டு ஒடுக்கினுல் டை யாக்ஸைடு உண்டாகிறது. உயர்வெப்ப நிலைகளில் இதனை ஃபுளூரினேற்றம் செய்தால் யுரேனியம் டெட்ர-ஃபுளூரைடு உண்டாகிறது.

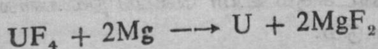


$$UO_3 + 2[H] \longrightarrow UO_2 + H_2O$$



$$UO_2 + 4HF \longrightarrow UF_4 + 2H_2O$$

இறுதியில் டெட்ரா-ஃபுளூரைடு மெக்னீஷியத்துடன் ஒடுக்கப்பட்டு யுரேனிய உலோகம் பெறப்படுகிறது.

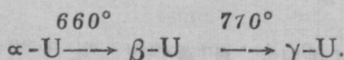


$$UF_4 + 2Mg \longrightarrow U + 2MgF_2$$

13-30. பண்புகள்

இயற்பியல் பண்புகள்: தூய யுரேனியம் வெள்ளி போன்ற வெண்மையான பளபளப்புடைய உலோகமாகும்; இது காற்றில் படிப்படியாக மங்கலாகிறது. இதனுடன் சிறிது நைட்ரைடு கலந்திருப்பின் இது இலேசான மஞ்சள் நிறமுடையதாக இருக்கும். இவ்வுலோகம் அவ்வளவு கடினமானதல்ல. இதனை சுத்தியால் அடிக்கும்போது அல்லது சுருளாகச் சுருட்டும்போது இது தன் வடிவத்தை இழக்கிறது தூய உலோகத்தைக் கம்பியாக நீட்டலாம். இவ்வுலோகத்தைச் சூடேற்றும்போது நொறுங்கும் இயல்பை அடைகிறது; மேலும் உயர்வெப்ப நிலைகளில் குழைவுத் தன்மையுடையதாகிறது (plastic). பண்புகளில் ஏற்படும் இம்

மாற்றங்களுக்கு காரணமாக இருப்பது அவற்றிலேற்படும் புற வேற்றுமை மாற்றங்களேயாகும் (allotropic transformations).



$$\alpha\text{-U} \xrightarrow{660^\circ} \beta\text{-U} \xrightarrow{770^\circ} \gamma\text{-U}.$$

யுரேனியம் உயர்வெப்ப நிலைகளில் மாலிப்டினம், டங்ஸ்ட்டன் ஆகியவற்றை விட எளிதில் ஆவியாகும் தன்மையுடையது. இதன் ஆவியழுத்தம் 1900°-ல் 0·026 மி.மீ, 2300°-ல் 2·4 மி.மீ ஆகும். வெப்பநிலை-ஆவியழுத்த வேறுபாட்டைக் கொண்டு கொதி நிலையைச் சுமார் 3500° எனக் கணக்கிட்டு அறியலாம்.

வேதிப் பண்புகள்: யுரேனியம் குறிப்பாக உயர் வெப்ப நிலைகளில் வினைத் திறமிக்க உலோகமாகும். பெருங் கட்டியாக உள்ள யுரேனியம் 250–300°ல் ஹைட்ரஜனால் சன்னமாகப் பிளவுபட்ட நிலையிலுள்ள (finely divided) யுரேனியம் ஹைட்ரைடு, UH_3 ஆக மாற்றப்படுகிறது. இவ் வுலோகம் காற்றில் சூடேற்றப்படும்போது தீப்பொறிகள் உமிழப்படுவதுடன் யுரேனியம் (iv, vi) ஆக்ஸைடும் U_3O_8, உண்டாகிறது.

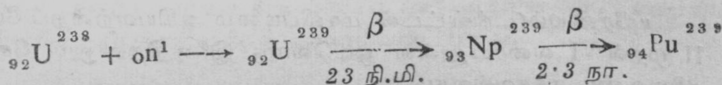
இது ஹாலஜன்களுடன் நேரடியாகக் கூடுகிறது; ஃபுளூரினில் உடனடியாகத் தீப்பற்றி எரியும். உலர் ஹைட்ரஜன் குளோரைடு செஞ்சூட்டு வெப்ப நிலையில் இவ் வுலோகத்தைத் தாக்குகிறது. சல்ஃபர் 250°-க்கு மேல் மெதுவாகவும், 500°-க்கு மேல் ஆவி நிலையில் விரைவாகவும் யுரேனியத்துடன் சேருகிறது. யுரேனியம் 450°-க்கு மேல் நைட்ரஜனுடன் கூடுகிறது. கார்பன், பாஸ்ஃபரஸ் போன்றவற்றுடன் சுமார் 1000°-ல் விரைவாக வினை புரிகிறது. மின் வில்லில் கிடைக்கும் உயர் வெப்ப நிலைகளில்தான் யுரேனியம் போரானுடன் கூடும்.

யுரேனியம் நீர்த்த அமிலங்களில் கரைந்து யுரேனியம் (iv) உப்புக்களைத் தருவதுடன் ஹைட்ரஜனையும் வெளியிடுகிறது. நன்கு பிளவுபட்ட நிலையில் உள்ள யுரேனியம் நீருடன் சாதாரண வெப்ப நிலையிலேயே வினைபுரிகிறது.

தூய நிலையிலும் உயர் நிலையிலுமுள்ள சில யுரேனியம் சேர்மங்கள் கிளர் ஒளி தருகின்றன (fluorescent). இத் தோற்றப்பாடு சிதைவினால் உண்டாகும் கதிரியக்கத் தனிமங்களில் முடிவு விளைபொருள்களுடைய ஐசோடாப்பு கிளர்வு கொள் தன்மையால் (isotope activation) உண்டாகிறது. ஒளிர்வுடைய (luminiscent) யுரேனியக் கனிமங்களும் யுரேனைல் சேர்மங்களும் நிறநிரலின் மஞ்சள் மற்றும் பச்சை நிறப்பகுதிகளிலேயே ஒளி உமிழ்கின்றன.

13-31. பயன்கள்

(1) அணுக்கரு உலேகளில் (nuclear reactors) அணுக்கருப் பிளவிற்கு ஆளாகும் பொருளாகப் (fissionable material) பயன் படுவது யுரேனியத்தின் முக்கிய பயன் ஆகும். இவ்வாருக இது அணு ஆற்றலே வழங்கும் மூலமாகவும் (source), புளுட்டோனியம் என்னும் தனிமத்தைத் தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது:



$$_{92}U^{238} + {}_0n^1 \longrightarrow {}_{92}U^{239} \xrightarrow[\text{23 நி.மி.}]{\beta} {}_{93}Np^{239} \xrightarrow[\text{2·3 நா.}]{\beta} {}_{94}Pu^{239}$$

(2) யுரேனியம் எளிதில் மற்ற உலோகங்களுடன் சேர்ந்து உலோகக் கலவைகளே உண்டாக்குகிறது. அலுமினியம் அனல் முறையில் (alumino-thermic) ஒடுக்குதல் மூலம் இவ் வுலோகக் கலவைகளேத் தயாரிக்கலாம், நன்கு பிளவுபட்ட நிலேயிலுள்ள யுரேனியத்தைக் கொண்ட உலோகக் கலவைகள் காற்றுப் பட்டால் தீப்பற்றிக் கொள்ளும் தன்மையன (Pyropheric).

(3) யுரேனியம் டையாக்ஸைடு கனல் ஒளிர்வு மின் விளக்குகளில் பயன்படுகிறது. இவ் விளக்குகள் திரைப்பட மற்றும் நிழற்படத் தொழில்களில் பெரிதும் பயன்படுபவை.

(4) யுரேனைல் உப்புக்கள் (ஹைட்ரேட் அல்லது அசிட்டேட்) வலிவு குறைந்த நெகட்டிவ்களே ஆழ்ந்த-தாக்குவதில் (தீவிர மாக்குவதில்) பயன்படுகின்றன.

(5) யுரேனியச் சேர்மங்கள் கண்ணுடி மற்றும் பீங்கான் சாமான்களுக்கு மஞ்சள் அல்லது ஆரஞ்சு நிறங்களே யூட்டப் பயன்படுகின்றன. சோடியம் யுரேனேட், யுரேனியம் மஞ்சள் ஆக்ஸைடு மற்றும் பச்சை ஆக்ஸைடு இதற்குப் பயன்படுபவை யாகும்.

(6) யுரேனியம் கார்பைடு, யுரேனிய உலோகம் ஆகியவை ஹேபர் முறையில் அம்மோனியாத் தயாரிப்பதில் சிறந்த வேக மாற்றிகளாகச் செயல்படும்.

(7) யுரேனிய உப்புக்கள் படிப்பாய்வுகளில் பயன்படு கின்றன. பாஸ்ஃபேட், ஆர்சினேட் ஆகியவற்றை பருமனறி முறைகளில் மதிப்பிட யுரேனைல் நைட்ரேட் உதவுகிறது. அசெட்டேட் நுண்ணளவு பகுப்பில் (Micro analysis) சோடி யத்தைக் கண்டறியப் பயன்படுகிறது.

(8) ரப்பரைச் சுத்தி செய்யும் முறையில் யுரேனியம் போரேட்டைச் சேர்ப்பதால் ரப்பரின் தோற்றப் பொலிவும் இழு வலிமையும் அதிகமாகின்றன. மேலும் விளைபொருள் ஆக்ஸிஜனேற்றத்தைத் தடுக்கும் ஆற்றலையும் பெறுகிறது.

13-32. யுரேனியத்தின் சேர்மங்கள்

யுரேனியம் (டங்ஸ்ட்டன், மாலிப்டினம் ஆகியவற்றைப் போல) II முதல் VI வரையிலுள்ள ஒவ்வொரு இணைதிறனிலும் சேர்மங்களை உண்டாக்கவல்லது.

ஈரிணைதிறன் : UO; UF_2; US.

மூவிணைதிறன் : UX_3; UH_3.

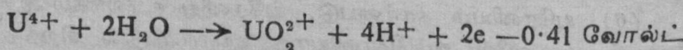
நான்கிணைதிறன் : UO_2; UCl_4; UBr_4.

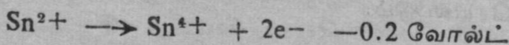
ஐந்திணைதிறன் : UF_5; UCl_5.

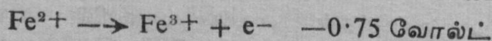
ஆறிணைதிறன் : UO_3; UF_6; UCl_6; யுரேனைல் சேர்மங்கள், UO_2X_2. யுரேனேட்டுகள்.

யுரேனியம் (IV), யுரேனியம் (VI) சேர்மங்கள் மட்டுமே, (ஓரிரு விதிவிலக்குகளைத் தவிர) நீரியக் கரைசல்களில் நிலைத்திருக்கின்றன. பொதுவாக யுரேனியம் (VI) சேர்மங்கள் கரைசல்களில் மிக்க நிலைத் தன்மையுடையனவாகும். யுரேனியம் (IV) அயனிகள் எளிதில் ஆக்ஸிஜனேற்றமடைந்து யுரேனைல் எதி அயனிகளை, UO_2^{++}, அல்லது யுரேனேட் அயனிகளை UO_4^{2-} அல்லது $U_2O_7^{2-}$, உண்டாக்குகின்றன.

U^{4+} அயனிகள் யுரேனைல் அயனிகளாக, UO_2^{2+} மாறும் தன்மையை ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தத்தால் (oxidation potential) விளக்கலாம்.


$$U^{4+} + 2H_2O \longrightarrow UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e \quad -0{\cdot}41 \text{ வோல்ட்}$$


$$Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e^- \quad -0.2 \text{ வோல்ட்}$$


$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^- \quad -0{\cdot}75 \text{ வோல்ட்}$$

ஹைட்ரஜன் அயனியில் 1-நார்மல் அளவுடைய கரைசலில் U^{4+} அயனியின் ஆக்ஸிஜனேற்றமடையும் தன்மை Fe^{++} அயனியை விட அதிகமாகும். ஆனால் Sn^{++} அயனியைவிடக் குறைவாகும்.

யுரேனியம் (iv) சேர்மங்கள் தோரியம் சேர்மங்களுடன் ஒத்த வடிவுடையவை, (எ-டு): UO_2, ThO_2; U_3P_4, Th_3P_4; UP, ThP; மற்றும் நீரேறிய யுரேனியம் சல்ஃபேட்டுகளும், $U(SO_4)_2$, தோரியக் சல்ஃபேட்டுகளும் $Th(SO_4)_2$.

யுரேனியம் சேர்மங்கள் பொதுவாக உருக்கிய கண்ணுடிக்கு மஞ்சள் நிறமூட்டுகின்றன; இவை யுரேனைல் உறுப்பிற்குரிய மஞ்சள் கலந்த பச்சை நிற கிளர்வு ஒளி தருகின்றன. கரையும் யுரேனிய உப்புக்கள் நச்சுத் தன்மையுடையவை.

யுரேனியம் டிரையாக்ஸைடு, UO_3, மற்ற கார ஆக்ஸைடு களுடன் சேர்ந்து யுரேனேட்டுகள் (Uranates) என்னும் உப் புக்களை உண்டாக்குகின்றன. எளிய யுரேனேட்டின் வாய்பாடு $M^I_2[UO_4]$. யுரேனியம் டிரை-யாக்ஸைடுகளுடன் உண்டாக்கும் பெரும்பாலான சேர்மங்கள் $M^I_2[U_2O_7]$ என்ற வகையைச் சேர்ந்த டை-யுரேனேட்டுகள் (diurnates) எனப்படும்.

யுரேனேட்டுகளிலுள்ள O^{2-} தொகுதியைப் பெராக்ஸி, O_2^{2-} தொகுதியால் பதிலீடு செய்து பெறப்படுவன பெராக்ஸி யுரே னேட்டுகள் (peroxy uranates) ஆகும். இவை $M^I_4[UO_6]$ அல்லது $M^I_4[O_2=UO_4]$ என்ற வாய்பாடால் குறிக்கப்படுகின்றன.

யுரேனியம் உப்புக்கள் (Uranyl salts) என்பவை யுரேனியம் டிரை-யாக்ஸைடும் அமிலங்களும் உப்புக்களை உண்டாக்குவதால் பெறப்படுவனவே யாகும்.



$$UO_3 + 2HX \longrightarrow UO_2X_2 + H_2$$

யுரேனியம் (iv) உப்புக்கள் யுரேனியம் டையாக்ஸைடிலிருந்து கிடைக்கின்றன; இவை $U^{IV}X_4$ என்னும் பொது வாய்பாடு உடையவை. இவை நீரியக் கரைசலில் யுரேனைல் உப்புக்களை விடக் குறைந்த நிலைத் தன்மையுடையவை.

யுரேனியம் (III) உப்புக்கள், UX_3 நீரியக் கரைசலில் நிற மற்றவை. ஓரளவு நிலையான யுரேனியம் (III) உப்பு அயோடைடு, UI_3, ஆகும்.

13-33. யுரேனியத்தின் இருதனிமச் சேர்மங்கள்

யுரேனியம் மற்ற உலோகங்களுடனும் அலோகங்களுடனும் உண்டாக்கும் இரு தனிமச் சேர்மங்களின் சுருக்கம் கீழ்க்காணும் அட்டவணையில் தரபபட்டுள்ளது.

புரேனியம் **A**-துணைத்தொகுதித் தனிமங்களுடன் உண்டாகும் சேர்மங்கள்

III A		IV A			V A					VI A				VII			
B	**Al**	**C**	**Si**	**Sn**	**N**	**P**	**As**	**Sb**	**Bi**	**O**	**S**	**Se**	**Te**	**F**	**Ce**	**Br**	**I**
UB_2	UAl_2 1590°	UC 2250°	U_3Si_2 1665°	U_5Sn_4 1500°	UN	UP	U_2As	U_3Sb_8?	U Bi	UO	US	U_2Se_3	UTe	UF_3	UCl_3	UBr_3	UI_3
UB_4	UAl_3* 1350	U_2C_3	USi* 1580	USn_3 1350°	U_2N_3	U_3P_4	UAs			UO_2	U_2S_3	USe_2	U_2Te_3	UF_4	UCl	UBr_4	UI_4
UB_{12}	UAl_5 730°	2000°க்கு மேல் மட்டும் நிலையானது.	USi_2 1700°		UN_2		U_3As_4?			U_4O_9	US_2		UTe_2?	U_4F_{17}			
										U_2O_5?				U_2F_9			
		UG_2 2400°	USi_3 1510														
										U_3O_8				UF_5	UCl_5		
										UO_3				UF_6	UCl_6		

B-துணைத் தொகுதி தனிமங்களுடன் உண்டாகும் சேர்மங்கள்

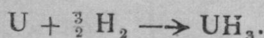
VII B	VIII			I B			II B	
Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Au	Zn	Hg
U_6Mn*	U_6Fe*	U_6Co	U_6Ni*	UCu_5*	—	—	—	UHg_2*
726°	815°		754°	1052°				450°
UMn_2	UFe_2	UCo	UNi_2*					UHg_3*
1120°	1235°		810°					390°
		UCo_2	UNi_5					UHg_4
			1295°					360°

[குறிப்பு: அட்டவணையில், வாய்பாடுகளுக்குக் கீழே உருகு நிலைகள் தரப்பட்டுள்ளன]

மற்ற உலோகங்களின் படிகக் கூட்டமைப்பில் யுரேனியத்தை மிகச் சிறிதளவே ஊடே அமைக்க (incorporate) முடியும். பிஸ்மத், குரோமியம், காப்பர், முதலியவை யுரேனியத்தை ஏற்று கலவைப் படிகங்களைத் (mixed crystals) தருவதில்லை. மாலிப்டினம், டங்ஸ்ட்டன், தோரியம் ஆகியவற்றின் யுரேனியத்தைக் கரைக்கும் திறன் மிகக் குறைவாகும். மெர்க்குரி 18°-ல் 0·01 அணு% யுரேனியத்தையும், 350°-ல் 1·25 அணு% யுரேனியத்தையும் கரைக்கிறது.

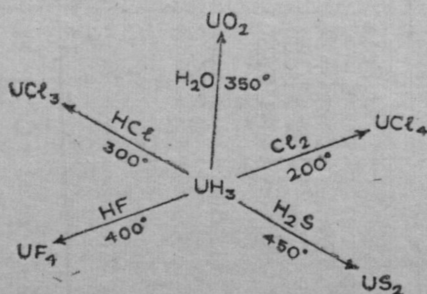
13-34. ஹைட்ரைடு, UH_3

கட்டியாகவுள்ள யுரேனியம் உலோகம் 230°-க்கு மேற்பட்ட வெப்பநிலைகளில் (120 வாயு மண்டல அழுத்தத்தில்) ஹைட்ரஜனுடன் நேரடியாகச் சேர்ந்து கறுப்புநிறத்தூளான யுரேனியம் ஹைட்ரைடைத் தருகிறது.



$$U + \frac{3}{2} H_2 \longrightarrow UH_3.$$

யுரேனியம் ஹைட்ரைடு நொறுங்கும் தன்மையுடைய பொருள். இது உலோகத்தைப்போல மின்கடத்தும் பண்பைக் கொண்டுள்ளது. இது இடைச் செருகல் சேர்மத்தைச் சேர்ந்த ஹைட்ரைடு அல்ல; திட்டமான அமைப்புடைய சேர்மமாகும். இது U–H–U பிணைப்புகளைக் கொண்டுள்ளது. (U-U பிணைப்புகள் அல்ல) என இதன் X–கதிர் உள்ளமைப்பு புலப்படுத்துகிறது. நன்கு பிளவுபட்ட நிலையில் உள்ள ஹைட்ரைடு வினைத்திறம் மிக்கது; காற்றில் தீப்பற்றும் தன்மையுடையது. இது ஆக்ஸிஜனுடனும் ஹாலஜன்களுடனும் கூடுகிறது. UH_3-ன் சில வினைகளாவன:



13-35. ஆக்ஸைடுகள்

யுரேனியம் ஆக்ஸிஜனுடன் கூடிய சேர்மங்களில் முக்கியமாக 4-அல்லது 6-இணைதிறனுடைய தனிமமாகச் செயல்படுகிறது. கறும்பழுப்புநிற டை யாக்ஸைடும், UO_2, ஆரஞ்சுநிற டிரையாக்ஸைடும் முக்கியமானவை. இடைப்பட்ட ஆக்ஸைடுகளில் டிரை-யுரனே ஆக்டாக்ஸைடு, U_3O_8, மிகுந்த நிலைத்தன்மையுடையது. இயற்கையில் யுரேனியம் U_3O_8 வடிவில் அதிகமாகக் காணப்படுகிறது.

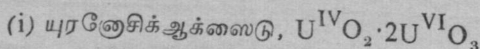
ஆக்ஸைடு	அமைப்பு	அடர்த்தி
UO	கனசதுர, NaCl வகை	14·1
UO_2	கனசதுர CaF_2 வகை	10·97
U_4O_9	கனசதுரம்	11·2
U_2O_5	சாய்சதுரம்	8·35
U_3O_8	சாய்சதுரம்	8·39
UO_3	அறுகோணப் படிகம்	8·34

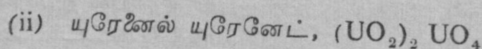
(i) மோனாக்ஸைடு, UO_2; இதனை தூய நிலையில் தயாரிப்பது கடினம். மிகக் கவனமாகக் கட்டுப்படுத்தப்பட்ட ஆக்ஸிஜனேற்றத்தின்போது யுரேனியத்தின் மேற் பரப்பின் மீது படலமாகப் படிகிறது. [தோரியத்தின் மேற் பரப்பிலும் இதே போன்று தோரியம் மோனாக்ஸைடு, Tho உண்டாகிறது.]

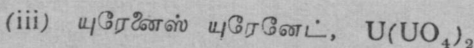
(ii) டை யாக்ஸைடு, UO_2: யுரேனியம் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட துவக்க காலத்தில் இந்த டை யாக்ஸைடைத் தவறாக உலோகம் எனக் கருதி வந்தனர். இந்த ஆக்ஸைடை யுரேனியம் டிரை-யாக்ஸைடு, UO_3 அல்லது U_3O_8- ஐ ஹைட்ரஜனைக் கொண்டு ஒடுக்கிப் பெறலாம்; அல்லது யுரேனைல் குளோரைடை மெக்னீஷியத்தூளுடன் சூடேற்றும்போது இதனைப் பெறலாம். இது பழுப்பு அல்லது கறுப்புநிறத் தூளாகக் கிடைக்கிறது. இதன் அடர்த்தி 10·97 உருகுநிலை 2500°, இது நீரிலோ காரங்களிலோ கரைவதில்லை. அமிலங்களிலும் சிறிதளவே கரைந்து யுரேனியம் (IV) உப்புக்களைத் தருகிறது. நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைப்

பட்டு யுரேனைல் நைட்ரேட்டாக ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைகிறது. செஞ்சூட்டு நிலையில் குளோரினுடன் வினைப்பட்டு யுரேனைல் குளோரைடு, UO_2Cl_2, உண்டாகிறது. காற்றில் சூடேற்றப்படும் போது U_3O_8 ஆக மாற்றமடைகிறது. யுரேனியம் டை யாக்ஸைடு CaF_2 அமைப்பு கொண்ட கனசதுர வடிவ படிகமாகும். இது ThO_2-உடன் எல்லா விகிதத்திலும் கலவைப் படிகங்களை உண்டாக்குகிறது.

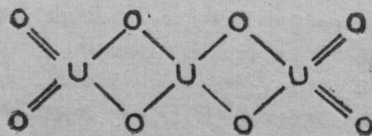
(iii) யுரேனியம் (IV, VI) ஆக்ஸைடு U_3O_8 (டிரைட்டா ஆக்ஸைடு): இது பிட்ச் பிளெண்டுத் தாதுவில் அடங்கியுள்ளது. இதனை யுரேனியம் டை யாக்ஸைடு அல்லது டிரை-ஆக்ஸைடைக் காற்றில் எரித்துப் பெறலாம். அல்லது அம்மோனியம் யுரேனேட் அல்லது யுரேனைல் நைட்ரேட் போன்ற உப்புக்களைச் செஞ்சூட்டு நிலைக்குச் சூடேற்றியும் தயாரிக்கலாம். இது ஆழ்ந்த பச்சை நிறமுடையத் தூளாகக் கிடைக்கிறது. இதற்கு 'யுரேனியத்தின் பச்சை நிற ஆக்ஸைடு' என்ற பெயருமுண்டு. இதன் அடர்த்தி 8.3 ஆகும். இதனை உயர் வெப்ப நிலைகளுக்குச் (900°-க்கு மேல்) சூடேற்றும்போது ஆக்ஸிஜனை இழக்கிறது; முதலில் U_4O_9 என்ற ஆக்ஸைடு கிடைக்கிறது. ஆனால் ஹைட்ரஜன் அல்லது கார்பன் மோனாக்ஸைடைப் பயன்படுத்தும்போது டை யாக்ஸைடாக (UO_2) இது முழுமையாக ஒடுக்கப்படுகிறது. இதன் வாய்பாடைக் கீழ்க்காணும் வகைகளில் குறிப்பிடலாம்.



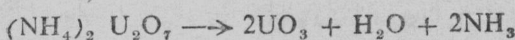




இது நான்கிணை திறன், ஆறிணைதிறன் கொண்ட யுரேனியம் அணுக்களைக் கொண்டுள்ளது.

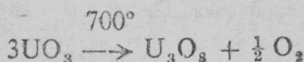


(iv) டிரை-யாக்ஸைடு, UO_3: யுரேனைல் நைட்ரேட் அல்லது அம்மோனியம் யுரேனைல் கார்பனேட், அல்லது அம்மோனியம் யுரேட்டைக் கவனத்துடன் சூடேற்றினால் டிரை-யாக்ஸைடு ஆரஞ்சு மஞ்சள் அல்லது செங்கல் சிவப்பு நிறத் தூளாகக் கிடைக்கிறது.



$$(NH_4)_2\ U_2O_7 \longrightarrow 2UO_3 + H_2O + 2NH_3$$

இதன் அடர்த்தி 7·3 ஆகும். இதனை நன்கு சூடேற்றினால் ஆக்ஸிஜனை இழந்து U_3O_8-ஆக மாற்றமடைகிறது.



$$3UO_3 \xrightarrow{700^\circ} U_3O_8 + \frac{1}{2}O_2$$

இது ஈரியல்புள்ள ஆக்ஸைடு ஆகும்; இது அமிலங்களுடன் வினைப்பட்டு யுரேனைல் உப்புக்களை உண்டாக்குகிறது. அமிலங்களில் கரைத்துக் கிடைக்கும் கரைசல்கள் மஞ்சள் நிறங்கொண்டவை. கார ஆக்ஸைடுகளுடன் சேர்ந்து யுரேனேட்டுகளைத் தருகிறது.

யுரேனியம் டிரை-யாக்ஸைடை நீருடன் கொதிக்க வைக்கும் போது $UO_3\ H_2O$ [யுரேனைல் ஹைட்ராக்ஸைடு, $UO_2(OH)_2$ அல்லது யுரேனிக் அமிலம்], $UO_3.2H_2O$ என்ற நீரேற்றிகள் (hydrates) கிடைக்கின்றன. இவையிரண்டும் மஞ்சள் நிறமுடையவை; பல்வேறு படிகவடிவங்களில் உண்டாகின்றன. மேலும் இரண்டு நீரேற்றிகள் $UO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O$, $UO_3 \cdot \frac{1}{2}\ H_2O$-குறிப்பிட்ட நிலைகளில் தோன்றுவதாகக் கண்டறியப்பட்டது [Hiittig, 1922]. $UO_3 \cdot 2H_2O$ முதலில் நீரைத் தொடர்ந்து இழந்துகொண்டே வந்து $UO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O$ என்ற அமைப்பைப் பெறுகிறது. நிலையான வெப்பநிலையில் $\frac{1}{2}H_2O$ இழக்கப்படுகிறது. ($UO_3 \cdot H_2O$). வெப்பநிலை உயரும்போது இது மேலும் $\frac{1}{2}H_2O$ இழந்து $UO_3.\frac{1}{2}H_2O$-ஆக மாறும். இறுதியாக நிலையான வெப்பநிலையில் நீரற்ற ஆக்ஸைடாக மாறுகிறது.

13-36. யுரேனேட்டுகள்

கார ஆக்ஸைடுகளுடன் யுரேனியம் டிரை-யாக்ஸைடு சேர்ந்து உண்டாக்கும் சேர்மங்கள் யுரேனேட்டுகள் எனப்படும். எளிய அல்லது மோனோ யுரேனேட்டுகள் $M^{I}_{2}[UO_4]$ என்ற வாய்பாடு கொண்டவை. இவற்றை உயர்வெப்ப முறைகளைக் கொண்டு தயாரிக்கலாம். எடுத்துக்காட்டாக, காற்றின் முன்னிலையில் உருக்கிய உலோகக் குளோரைடுகளுடன் U_3O_8-ஐச் சூடேற்றலாம். டை-யுரேனேட்டுகள் (diuranates) என்பன $M^{I}_{2}(U_2O_7)$ என்ற வாய்பாடு கொண்டவை; இவை அமைப்பில் டை-குரோமேட்டுகளை ஒத்துள்ளன. இவற்றை யுரேனைல் உப்புக் கரைசல்களுடன் பொருத்தமான காரத்தைச் சேர்த்தால் வீழ்படிவாகப் பெறலாம். யுரேனேட்டுகள் எல்லாம் (கார உலோக யுரேனேட்டு

கள் உள்பட) நீரில் கரைய மாட்டா. இவை எளிதில் நீரால் சிதைவுற்று யுரேனைல் ஹைட்ராக்ஸைடைத் தருகின்றன.

சோடியம் யுரேனேட்டு, Na_2UO_4 அல்லது சோடியம் டை-யுரேனேட் $Na_2U_2O_7$: யுரேனைல் உப்புக்களுடன் சோடியம் ஹைட்ராக்ஸைடு வினைப்படும்போது இது மஞ்சள் நிற வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இதனைச் சூடேற்றி நீர் நீக்கம் செய்யலாம். இது கண்ணாடி, பீங்கான் சாமான்களுக்கு மெருகிடுவதில் (மஞ்சள் நிறப் பூச்சு) பயன்படுகிறது. இது யுரேனியம் மஞ்சள் எனப்படும்.

அம்மோனியம் டை-யுரேனேட், $(NH_4)_2 U_2O_7$: இது யுரேனைல் உப்புக் (நைட்ரேட் அல்லது குளோரைடு) கரைசலுடன் மிகுதியான அம்மோனியா சேர்க்கும்போது மஞ்சள் நிறமுடைய மெல்லிழைத் திரளான வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இது நீரில் கரையாது; அம்மோனியம் கார்பனேட் கரைசலில் கரையும் யுரேனியத்தை எடையறி பகுப்பில் மதிப்பிட இச்சேர்மம் உதவுகிறது.

கால்சியம் யுரேனேட், $CaUO_4$: உருக்கப்பட்ட கால்சியம் குளோரைடுடன் U_3O_8-ஐச் சேர்த்துச் சூடேற்றினால் கால்சியம் யுரேனேட் மஞ்சள் நிறச் சாய்சதுரப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. X-கதிர் உள்ளமைப்பு ஆய்வுகள் கால்சியம், பேரியம் மற்றும் பொட்டாசியம் யுரேனேட்டுகளில் நேர் அயனி, $[UO_4]^{2-}$ உறுப்பு இல்லை எனவும் எதிர் அயனித், $[UO_2]^{2+}$, தொகுதிகளே உள்ளன எனவும் காட்டியுள்ளன. [Zachariasen, 1951] எனவே யுரேனேட்டுகளை உண்மை உப்புக்கள், $M^I_2 [UO_4]$ எனக் கருதாது இரட்டை ஆக்ஸைடுகள் $M^I_2 [UO_2]O_2$ எனக் குறிப்பிடுவதே பொருந்தும்.

பெராக்ஸி யுரேனேட்டுகள்: நைட்ரேட்டைப் பொட்டாசியம் பெராக்ஸைடுடன் வினைப்படுத்தி $K_4[UO_8]$ $10H_2O$ என்னும் சேர்மம் தயாரிக்கப்பட்டுள்ளது. யுரேனைல் நைட்ரேட் அல்லது யுரேனைல் அசெட்டேட்டின் அடர்கரைசலுடன் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடைச் சேர்க்கும்போது ஒரு வெளிர் மஞ்சள் வீழ்படிவு உண்டாகிறது. இதனை ஆல்கஹால், ஈதர் ஆகியவற்றால் கழுவி பின்னர் 100°-ல் உலர்த்தியபோது அதன் அமைப்பு $UO_4 \cdot 2H_2O$ எனத் தெரிந்தது. இச்சேர்மத்தை நீர்த்த சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் வினைப்படுத்தினால் ஒரு யுரேனிய அணுவிற்கு ஒரு மூலக்கூறு ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடு வீதம் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடை வெளியிட்டது. எனவே இச்சேர்மம் டிரை-யாக்ஸைடிலுள்ள (UO_3), ஓர் ஆக்ஸிஜன் அணுவை ஒரு பெராக்ஸி தொகுதியால்

(O_2^{2-}) பதிலீடு செய்து பெறப்பட்டதும் இரு படிக நீருடையது மான யுரேனியம் பெராக்ஸைடு, UO_4, எனக் கருதப்பட்டது. யுரேனியம் டிரை-யாக்ஸைடில், UO_3, அமைப்பு அலகுகளாக UO_2^{2+} தொகுதிகள் உள்ளன எனத் தெரிவதால் மேற்கூறிய பெராக்ஸைடுடன் $[UO_2]$ $[O_2]$ என்னும் அமைப்புடைய யுரேனைல் பெராக்ஸைடு ஆகும். நீரேறிய இச்சேர்மத்தின் ($UO_4.2H_2O$) மாற்று அமைப்பாக கருதக்கூடியது UO_3-ன் பெராக்ஸி-ஹைட்ரேட் மோனே-ஹைட்ரேட் ஆகும், $UO_3 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$. இதற்கு அமிலப் பண்புகள் கிடையதாகையால் இதனை 'பெர்-யுரேனிக் அமிலம்' என்ற பழைய பெயரால் அழைப்பது சரியல்ல.

யுரேனியச் சேர்மங்களுடன் ஹைட்ரஜன் பெராக்ஸைடும் கார உலோக ஹைட்ராக்ஸைடும் வினைபுரியும்போது பெராக்ஸி யுரேனேட்டுகளைத் தயாரிக்கலாம்.

எ-டு: $K_4[UO_6] \cdot 6H_2O_2$; இது மோனே பெராக்ஸி யுரேனேட் 6-பெராக்ஸி ஹைட்ரேட் எனக் காட்டப்பட்டுள்ளது (Schwarz, 1938). $UO_4.2H_2O$ என்னும் சேர்மம் சூடேற்றப்படும்போது நீரையும் ஆக்ஸிஜனையும் இழந்து UO_3-ஆக மாற்றமடைகிறது; இவ்வினையைப் பயன்படுத்தி தூய UO_3 தயாரிக்கலாம். சூடேற்றுதலைக் கவனத்துடன் கட்டுப்படுத்தினல் பெராக்ஸைடிக் ஆக்ஸிஜனில் பாதியை இழந்து நீரற்ற பெராக்ஸைடை, U_2O_7 ($=O_2U_2O_5$ உண்டாக்க முடியும் (Kraus, 1942).

13-37. ஹாலைடுகள்

யுரேனியத்தின் ஹாலைடுகள்

+3	+4		+5	+6
UF_3, பச்சை	UF_4, பச்சை	U_2F_9 கறுப்பு	UF_5, வெளிர் நீலம்	UF_6, வெண்மை
UCl_3, சிவப்பு	UCl_4, பச்சை	U_4F_{14} கறுப்பு	UCl_5, செம் பழுப்பு	UCl_6 கறுப்பு
UBr_3, சிவப்பு	UBr_4, பழுப்பு		—	—
UI_3, கறுப்பு	UI_4, கறுப்பு		—	—

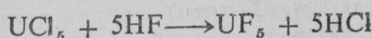
(i) ஃபுளூரைடுகள்

யுரேனியம் ஃபுளூரினுடன் சேர்ந்து VI முதல் III வரையிலான இணைதிறனுடைய ஃபுளூரைடுகளைத் தருகிறது, யுரேனியம் உண்டாக்கும் ஃபுளூரைடுகளும் அவற்றின் அமைப்புகளாவன:

பெயர்	அமைப்பு	அடர்த்தி
UF_3	அறுகோணப் படிகம் (LaF_3 வகை)	8·95
UF_4	முச்சரிவுத் தொகுதி (ThF_4 வகை)	6·70
α-UF_5	நாற்கோண சங்கிலித் தொடர்	5·81
β-UF_5	நாற்கோண வலைப்பின்னல் அமைப்பு	6.45
UF_6	சாய் சதுரம்	5·06

யுரேனியம் ஹெக்ஸா-ஃபுளூரைடு, UF_6: மிகுதியான ஃபுளூரின் யுரேனிய உலோகம் அல்லது டெட்ரா-ஃபுளூரைடு, UF_4, மீது நேரடியாக வினைபுரிந்து ஹெக்ஸா-ஃபுளூரைடு உண்டாகிறது. சூடேற்றப்பட்ட யுரேனியம் கார்பைடு, UC_2 அல்லது யுரேனியம் பென்டா குளோரைடுடன் UCl_5, ஃபுளூரினை வினைபுரியச் செய்தும் இதனைப் பெறலாம். இது நிறமற்ற சாய்சதுரப் படிகங்களாகப் பெறப்படுகிறது. இதன் உருகு நிலை 64·05° இது 56·5°-ல் உருகாமலேயே பதங்கமடையும். உருகுநிலையில் திண்மத்தின் அடர்த்தி 3·62; அதாவது நீர்மமாகும்போது அதன் கன அளவு மிகுதியாக அதிகரிக்கிறது. UF_6 மூலக் கூறுகளாலான படிகத்தில் 6 ஃபுளூரின் அணுக்களும் யுரேனியம் அணுவைச் சுற்றி திரிபடைந்த எண்முக வடிவில் (distorted octahedron அமைந்துள்ளன (Hoard, 1944). வாயு நிலையில் UF_6 மூலக்கூறுகள் திரிபடையாமல் ஒழுங்கான எண்முக வடிவில் உள்ளன (Smyth, 1944). ஹெக்ஸா-ஃபுளூரைடு நல்ல நீர் உறிஞ்சு பொருளாகவும், வினைத்திறம் மிக்கதாகவும் உள்ளது. இது நீராற் சிதைவுறும் போது யுரேனைல் ஃபுளூரைடு, UO_2F_2, உண்டாகிறது. இதனை எளிதில் டெட்ரா-ஃபுளூரைடாக ஒடுக்கலாம்.

யுரேனியம் பென்டா-ஃபுளூரைடு, UF_5: இது யுரேனியம் பென்டா-குளோரைடுடன் நீரற்ற ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடு வினைபுரியும்போது உண்டாகிறது.

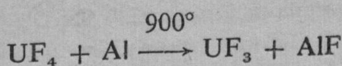


$$UCl_5 + 5HF \longrightarrow UF_5 + 5HCl$$

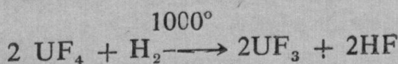
இதனையே யுரேனியம் டெட்ரா-ஃபுளூரைடு, ஹெக்ஸா-ஃபுளூரைடு ஆகியவற்றை வினைபுரியச் செய்தும் பெறலாம். UF_5 ஒரு நிறமற்றச் சேர்மமாகும்; இது இரண்டு மாற்று வடிவங்களில் (modification) காணப்படுகிறது; இவை இரண்டும் நாற்கோண (tetragonal) வடிவமுடையவை; இவற்றின் இடைநிலை வெப்பநிலை 125° ஆகும்.

யுரேனியம் டெட்ரா-ஃபுளூரைடு, UF_4: இது யுரேனிய உலோகத்தின் மீது ஃபுளூரின் வினைபுரியும்போது உண்டாகிறது. உயர வெப்பநிலைகளில் யுரேனியம் டை யாக்ஸைடுடன் ஹைட்ரஜன் ஃபுளூரைடை வினைபுரியச் செய்தும் இதனைப் பெறலாம். யுரேனியம் (IV) கரைசல்களுடன் ஃபுளூரைடு அயனிகளைச் சேர்க்கும்போது டெட்ரா-ஃபுளூரைடு நீரேற்றியாகக் ($2\frac{1}{2}H_2O$ அல்லது $1H_2O$ உடன்) கிடைக்கிறது. இதிலிருந்து நீர் நீக்கம் மூலம் நீரற்ற UF_4 தயாரிக்கலாம். இது காற்றில் சூடேற்றப்படும்போது எளிதில் யுரேனைல் ஃபுளூரைடாக ஆக்ஸிஜனேற்றமடைகிறது; ஓரளவு நீராற் சிதைவுற்று UO_2-ஆக மாறுகிறது. டெட்ரா-ஃபுளூரைடு பச்சை நிறமுடைய முச்சரிவுத் தொகுதி (Triclinic) படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது; இது நீரில் கரையாது; இதன் உருகுநிலை 960°; அடர்த்தி 6·70 ஆகும். இதனை 1000°-ல் ஹைட்ரஜனைக் கொண்டு ஒடுக்கும்போது டிரை-ஃபுளூரைடு கிடைக்கிறது. கார உலோக மற்றும் காரமண் உலோகங்களின் ஃபுளூரைடுகளும் உருக்கிய டெட்ரா-ஃபுளூரைடு சேர்ந்து இரட்டை ஃபுளூரைடுகளைக் கொடுக்கிறது. எ-டு: $NaUF_5$, Na_2UF_6, Na_3UF_7, KU_2F_9 (Zacharia sen, 1948).

யுரேனியம் டிரை-ஃபுளூரைடு, UF_3: யுரேனியம் டெட்ரா-ஃபுளூரைடை அலுமினியம் (அ) உலர்ந்த ஹைட்ரஜனைக் கொண்டு, ஒடுக்கும்போது இச்சேர்மம் உண்டாகிறது.

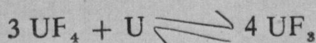


$$UF_4 + Al \xrightarrow{900^\circ} UF_3 + AlF$$



$$2\ UF_4 + H_2 \xrightarrow{1000^\circ} 2UF_3 + 2HF$$

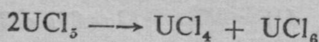
உயர் வெப்பநிலைகளில் டெட்ரா-ஃபுளூரைடுடன் யுரேனிய உலோகம் வினைபுரிவதாலும் இதனைப் பெறலாம்.



$$3\ UF_4 + U \rightleftharpoons 4\ UF_3$$

UF_3 பச்சை நிறமுடைய அறுகோணப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இது நீரில் கரையாது; நைட்ரிக் அமிலத்தைத் தவிர வேறு அமிலங்களால் பாதிக்கப்படுவதில்லை.

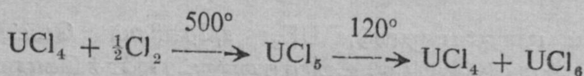
(ii) குளோரைடுகள்: யுரேனியம் ஹெக்ஸா-குளோரைடு, UCl_6: யுரேனியம் டை யாக்ஸைடை சல்ஃபர் மோனக்ஸைடுடன் ஓர் மூடிய குழாயிலிட்டுச் சூடேற்றி இதனைத் தயாரிக்கலாம். பென்டா-குளோரைடு பதங்கமாகி வெப்பச் சிதைவுறும்போது இது உண்டாகிறது (Prescott, 1948).



$$2UCl_5 \longrightarrow UCl_4 + UCl_6$$

பதங்கமாக்குதல் மூலம் பெறப்படும் தூய சேர்மம் கறும் பச்சை நிறமுடைய ஊசிவடிவப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இதன் உருகுநிலை சுமார் 177° ஆகும். இது அறுகோணப் படிக வடிவத்தைச் சேர்ந்தது.

யுரேனியம் பென்டா-குளோரைடு, UCl_5: இது 520°-ல் யுரேனியம் டெட்ரா-குளோரைடுடன் குளோரின் வினைபுரியும் போது உண்டாகிறது. அல்லது யுரேனியம் டிரையாக்ஸைடு 100°-250°-ல் கார்பன் டெட்ரா-குளோரைடுடன் அழுத்தத்தில் வினைப்படும்போதும் கிடைக்கிறது. இது பளபளப்புடைய கறும் பச்சை ஊசி வடிவப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இது சாதாரண வெப்பநிலையிலேயே குளோரின் இழுக்கும் நிலையற்ற சேர்மமாகும். இது குறைந்த அழுத்த நிலையில் எளிதில் ஆவியாகும் (70°) தன்மையுடையது. இது சூடேற்றப் படும்போது சரிவிகிதச் சிதைவடைகிறது. ஆனால் வாயுநிலையிலுள்ள நிலைப் பொருள்களைத் திடீரெனக் குளிர்வித்து இதனைப் பிரித்தெடுக்கலாம்.



$$UCl_4 + \tfrac{1}{2}Cl_2 \xrightarrow{500^\circ} UCl_5 \xrightarrow{120^\circ} UCl_4 + UCl_6$$

யுரேனியம் டெட்ரா-குளோரைடு UCl_4: யுரேனியம் டை யாக்ஸைடும் கார்பனும் சேர்ந்த கலவையுடன் செஞ்சூட்டு வெப்பநிலையில் குளோரின் வினைபுரியும்போது இச்சேர்மம் உண்டாகிறது. டெட்ரா-குளோரைடு கறும்பச்சை நிறமுடைய நாற்கோண வடிவமுடைய படிகங்களை உண்டாக்குகிறது. இது நீரில் கரையும்போது மிகுதியான வெப்பத்தை வெளியிட்டு பச்சைநிறக் கரைசலைத் தருகிறது. குறைந்த வெப்ப நிலைகளில் ஒரு UCl_4 மூலக்கூறு பன்னிரண்டு NH_3 மூலக்கூறுகளை ஏற்கும்: இவை படிப்படியாக இழுக்கப்படுகின்றன. 5 அம்மோனியா சேர்ப்பு சாதாரண வெப்பநிலையில் நிலையானது.

யுரேனியம் டிரை-குளோரைடு, UCl_3: யுரேனியம் டெட்ரா-குளோரைடை 576°-ல் ஹைட்ரஜனைக் கொண்டு ஒடுக்கும்போது டிரை-குளோரைடு உண்டாகிறது (Petigot, 1842). இது கறுஞ் சிவப்பு நிறமுடைய ஊசி வடிவப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இது நீர் உறிஞ்சும் தன்மையுடையது. இது நீரிர் கரைந்து ஊதா நிறக் கரைசலைக் கொடுக்கிறது; இது ஹைட்ரஜனை வெளியிட்டு விரைவில் யுரேனியம் (IV) சேர்மங்களுக்குரிய பச்சை நிறத்தை யடைகிறது.

(iii) புரோமைடுகள் யுரேனியத்தின் உயர்ந்த புரோமைடு யுரேனியம் டெட்ரா-புரோமைடு, UBr_4 ஆகும். இது டெட்ரா-குளோரைடைப் பெரிதும் ஒத்துள்ளது. யுரேனியம் டை யாக்ஸைடும் கார்பனும் கலந்த கலவையைச் சூடேற்றி அதன் மீது புரோமின் ஆவியை கார்பன் டை-ஆக்ஸைடு அல்லது நைட்ரஜனுடன் கலந்து செலுத்தினல் டெட்ரா-புரோமைடு உண்டாகிறது. இது கறுப்பு அல்லது பழுப்பு நிறப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இது நீர் உறிஞ்சும் தன்மையுடையது. இது ஆக்ஸி புரோமைடைத் UO_2Br_2 தருகிறது. டெட்ரா-புரோமைடைப் புரோமினுடன் மூடிய குழாயிலிட்டு நீண்ட நேரம் சூடேற்றினலும் டெட்ரா-புரோமைடு உண்டாவதற்கான அறிகுறி ஏதுமில்லை.

யுரேனியம் டிரை-புரோமைடு, UBr_3, நன்கு சூடேற்றப்பட்ட யுரேனியம் புரோமைடை ஹைட்ரஜனைக் கொண்டு ஒடுக்கிப் பெறப்படுகிறது. இது கறும் பழுப்புநிற ஊசி வடிவப் படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இது நீர் உறிஞ்சும் இயல்புடையது.

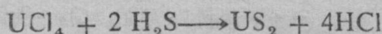
அயோடைடுகள். யுரேனியம் டெட்ரா-அயோடைடு, UI_4, யுரேனியமும் அயோடினும் சேர்த்த கலவையை மூடிய குழாயி லிட்டு 500°-க்குச் சூடேற்றும்போது கறுப்புநிறப் படிகங்களாகப் பதங்கமாகிறது. இதனையே யுரேனியம் டை யாக்ஸைடும் கார்பனும் சேர்ந்த கலவை செஞ்சூட்டு வெப்ப நிலையில் அயோடினுடன் வினைப்படுத்தியும் தயாரிக்கலாம். ஈரக்காற்றில் இது ஆக்ஸி அயோடைடாக, UO_2I_2, ஆக்ஸிஜனேற்ற மடைகிறது.

யுரேனியம் டிரை-அயோடைடு, UI_3, தனியே பிரித்தெடுக்கப் படவில்லை.

13-38. சல்பைடுகள்

நிலைமை-விதி பற்றிய ஆய்வுகள் US_2, U_2S_3 மற்றும் US_3 ஆகிய மூன்று சல்பைடுகள் உண்டாவதைக் குறிக்கின்றன (Biltz, 1940).

யுரேனியம் டை-சல்ஃபைடு US_2: யுரேனியம், சல்ஃபருடன் அதன் கொதி நிலையில் நேரடியாகக் கூடி டை-சல்பைடைத் தருகிறது. யுரேனியம் டெட்ரா-குளோரைடை 500° வெப்ப நிலையில் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடுடன் வினைப்படுத்தியும் இதனைப் பெறலாம்.



$$UCl_4 + 2\,H_2S \longrightarrow US_2 + 4HCl$$

அல்லது 1200°-ல் யுரேனியம் டை யாக்ஸைடும் கார்பனும் சேர்ந்த கலவையின் மீது ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு வினை புரிவதாலும் இச் சேர்மத்தைத் தயாரிக்கலாம். இது கறுப்பு அல்லது கறுஞ்சாம்பல் நிறமுடைய நாற்கோண வடிவமுள்ள படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இது நீருடன் மெதுவாக வினை புரியும்; ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் எளிதலும், நைட்ரிக் அமிலத்துடன் மிக விரைவாகவும் வினைபுரிகிறது.

இதனை அழுத்தத்தில் சல்ஃபருடன் சூடேற்றினுல் யுரேனியம் டிரை-சல்ஃபைடு, US_3 உண்டாகிறது (Biltz 1940). டை-யுரேனியம் டிரை-சல்ஃபைடு, U_2S_3, என்னும் சேர்மத்தை யுரேனியம் டை-சல்ஃபைடை ஹைட்ரஜன் கொண்டு ஒடுக்கி அல்லது வெற்றிடத்தில் 1600°–ல் US_2–ஐ வெப்பச் சிதைவுறச் செய்து தயாரிக்கலாம். இது சாய்சதுர (ortho rhombic) அமைப்புடையது; Sb_2S_3-ன் அமைப்பை ஒத்தது (Brewer 1948). கணக்கிடப்பட்ட அளவுகளில் எடுத்துக் கொள்ளப்படும் யுரேனியமும் சல்ஃபரும் நேரடியாகச் செய்து US (அல்லது U_4S_3) என்னும் அமைப்புடைய சல்ஃபைடைத் தயாரிக்கலாம்.

13-39 சல்ஃபேட்டுகள்

யுரேனியம் டை-சல்ஃபேட் $U(SO_4)_2 \cdot nH_2O$: யுரேனிய ஆக்ஸைடு, U_3O_8- மிகுதியான சூடான அடர் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தில் கரைத்து, கரைசலே வெற்றிடத்தில் ஆவியாக்கினுல் $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ என்னும் 4 நீர் மூலக்கூறுகளைக் கொண்ட சல்ஃபேட் படிகங்கள் கிடைக்கின்றன. இது பச்சைநிறத் தூளாகும்; 8 நீர் மூலக்கூறுகளைக் கொண்ட $U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ என்னும் சேர்மம் ஆல்கஹாலில் கரைந்துள்ள யுரேனைல் சல்ஃபேட்டின் கரைசலைச் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் சில மணி நேரம் சூரியஒளி படும்படி விட்டுவைத்தால் கிடைக்கிறது. இந்த சல்ஃபேட்டுகள் இரட்டை உப்புக்களைத் தருகின்றன. எ–டு: $K_2SO_4 \cdot U(SO_4)_2\, 2H_2O$.

13-40. நைட்ரைடுகள்

யுரேனியம், நைட்ரஜனுடன் கூடி UN, U_2N_3, UN_2 ஆகிய நைட்ரைடுகளைத் தருகிறது. யுரேனியம் மோனே நைட்ரைடு

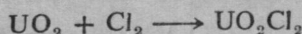
வெண்சாம்பல் நிறமுடைய நிலையான சேர்மமாகும்; வெற்றிடத்தில் 1900°-க்கு மேல் சூடேற்றப்படும்போதும் இது சிதைவடைவதில்லை. U_2N_3 வெற்றிடத்தில் 750°-ல் நைட்ரஜனை இழக்கிறது. யுரேனியம் நைட்ரைடை, UN_2, நைட்ரஜனின் அழுத்தத்திலேயே பெறமுடிகிறது மோனோ நைட்ரைடில், UN, யுரேனியம் அணுக்கள் முகப்பு மையக் கனசதுர கூட்டமைப்பில் (face centred cubic lattice) அமைந்துள்ளன. இதுபோல் நைட்ரஜன்-அணுக்களும் அமைந்திருக்கக் கூடும்; எனவே NaCl-வகையைச் சேர்ந்த படிகக் அணிக்கோவை உண்டாகிறது எனலாம். மற்ற இரண்டு நைட்ரைடுகளும் கனசதுர அமைப்பையே உடையவை.

நைட்ரேடு	அமைப்பு		அடர்த்தி
UN	கனசதுரம்	NaCl வகை	14·31
U_2N_3	கனசதுரம்	Sc_2O_3 வகை	11·24
UN_2	கனசதுரம்	CaF_2 வகை	11·73

13-41 யுரேனைல் உப்புக்கள்

யுரேனைல் உப்புக்கள் UO_2X_2 (x என்பது ஓரிணைத்திறனுடை அமில உறுப்பு) என்னும் பொது வாய்பாடைக் கொண்டவை. இவை நல்ல படிகங்களாகக் கிடைக்கின்றன. நீரில் நன்கு கரையும். பொதுவாக இவை மஞ்சள் நிறம் உடையவை. இவை மஞ்சள் கலந்த பச்சை நிறமுடைய கிளர் ஒளியை (fluorescence) வீசுகின்றன. இவற்றின் உட்கவர் நிறநிரல் $[UO_2]^{2+}$ தொகுதிக்கே உரியதாக அமைந்துள்ளது.

(i) யுரேனைல் குளோரைடு UO_2Cl_2: இதனை யுரேனியம் டை-யாக்ஸைடுடன் 500°-ல் உலர்ந்த குளோரின் வினைபுரிவதாலோ அல்லது 300°-ல் யுரேனியம் டெட்ரா-குளோரைடுடன் ஆக்ஸிஜன் வினைபடுவதாலோ தயாரிக்கலாம்.



$$UO_2 + Cl_2 \longrightarrow UO_2Cl_2$$



$$UCl_4 + O_2 \longrightarrow UO_2Cl_2 + Cl_2$$

யுரேனியம் டிரை-யாக்ஸைடை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்த கரைசலில் இருந்து நீரேறிய $UO_2 \cdot Cl_2.3H_2O$ படிகங்கள் கிடைக்கின்றன. நீரேறிய யுரேனைல் குளோரைடு

மஞ்சள் நிறமுடையது, நீர்க்கும் தன்மையுடையது. இது நீரில் எளிதில் கரையும்; நீராற் சிதைவுறும். இது குறைந்த வெப்ப நிலைகளில் அம்மோனியாவுடன் சேர்ந்து 10 அம்மோனியா மூலக் கூறுகள் வரை கொண்டுள்ள கூட்டுச் சேர்மங்களைத் தருகிறது. (spàcu 1936). இது கார உலோகக் குளோரைடுகளுடன் கூடி இரட்டை உப்புக்களைத் தருகிறது. எ-டு $M^{I}_{2}[UO_2Cl_4]$

யுரேனைல் ஃபுளூரைடும், UO_2F_2, கார உலோக ஃபுளூரைடு களுடன் சேர்ந்து இரட்டை உப்புக்களைத் தருகின்றது. எ-டு. $M^{I}_{2}[UO_2F_5]$.

(ii) யுரேனைல் நைட்ரேட் $UO_2(NO_3)_2$: யுரேனியம் ஆக்ஸைடுகளை நைட்ரிக் அமிலத்தில் கரைத்து கரைசலை ஆவியாக்குதல் மூலம் அடர்விக்கும்போது $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ படிகங்கள் கிடைக்கின்றன. இது மஞ்சள் நிறப் பட்டகங்களாக (prisms) கிடைக்கிறது. மஞ்சள் கலந்த பச்சை நிற கிளர் ஒளி வீசுகிறது. இதன் உருகுநிலை 59·5°. இது நீரில் நன்கு கரையும். (100 கி. நீரில் 21°-ல் 127 கி. நீரற்ற உப்புக் கரைகிறது). அம்மோனியம் நைட்ரேட்டுடன் சேர்ந்து அம்மோனியம் யுரேனைல் டிரை-நைட்ரேட் $(NH_4)(UO_2)(NO_3)_3$, இதே போல கார உலோக நைட்ரேட்டுகளுடன் $M^{I}[UO_2(NO_3)_3]$ என்னும் வாய்பாடுடைய அணைவுச் சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது.

(iii) யுரேனைல் சல்ஃபேட் $UO_2 \cdot SO_4 \cdot 3H_2O$: யுரேனைல் நைட்ரேட்டைச் சல்ஃபியூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து உலரும் வரைக் காய்ச்சி, பின்னர் நீரில் கரைக்க வேண்டும்; கரைசலைப் பாகுநிலை அடையும் வரை அடர்வித்தால் சல்ஃபேட் படிகங்கள் கிடைக்கின்றன. படிக நீருடைய உப்பினை 175°-க்குச் சூடேற்றினால் நீரற்ற சல்ஃபேட் கிடைக்கிறது. நீரற்ற உப்பு செம்பழுப்பு நிறம் உடையது. யுரேனைல் சல்ஃபேட் கரைசலில் $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$ அயனிகள் ஓரளவு இருப்பதற்கான சான்றுகள் கிடைத்துள்ளன. நீரற்ற உப்பு அம்மோனியாவை உறிஞ்சி $(UO_2)SO_4 \cdot 3NH_3$ போன்ற சேர்மங்களை உண்டாக்குகிறது. யுரேனைல் சல்ஃபேட் கரைசலுடன் கார உலோகச் சல்ஃபேட்டுகளைச் சேர்க்கும்போது $[M^{I}_{2}UO_2(SO_4)_2 \cdot (H_2O)_2]$, $M^{I}_{4}[UO_2(SO_4)_3]$ என்னும் வகைகளைச் சேர்ந்த இரட்டை உப்புக்கள் கிடைக்கின்றன.

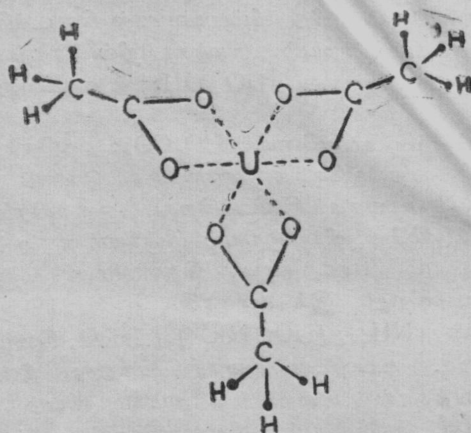
(iv) யுரேனைல் சல்ஃபைடு UO_2S : யுரேனைல் உப்புக் கரைசலுடன் அம்மோனியம் சல்ஃபைடைச் சேர்க்கும்போது யுரேனி

யம் சல்ஃபைடு பழுப்பு நிற வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. இது நீர்த்த அமிலங்களில் கரையும். ஈரக்காற்றில் நீராற் சிதைவுற்று யுரேனைல் ஹைட்ராக்ஸைடை $UO_2(OH)_2$,த் தருகிறது.

(v) யுரேனைல் கார்பனேட், UO_2CO_3: யுரேனைல் உப்புக் கரைசலுடன் கார உலோக கார்பனேட்டுகளைச் சேர்த்தால் இச் சேர்மம் வீழ்படிவாகக் கிடைக்கிறது. ஒரு யுரேனைல் உப்புக் கரைசலுடன் அம்மோனியாவையும் மிகுதியான அம்மோனியம் கார்பனேட்டையும் சேர்த்தால் தெளிவான மஞ்சள் நிறக் கரைசல் கிடைக்கிறது. இக் கரைசலை ஆவியாக்கினால் மஞ்சள் நிறப் படிகங்கள், $(NH_4)_4 [UO_2 (CO_3)_3] 2H_2O$, கிடைக்கின்றன. இந்த இரட்டை உப்புடன் நீரைச் சேர்த்து நீண்ட நேரம் கொதிக்க வைத்தால் சிதைவுற்று அம்மோனியம் யுரேனேட் வீழ்படிவாகிறது. யுரேனியம் நீரில் கரையும் கார்பனேட்டோ உப்புக்களை உண்டாக்குவதைப் பயன்படுத்தி அதன் தாதுவிலுள்ள அயர்ன், அலுமினியம் மற்றும் அருமண் உலோகங்கள் ஆகியவற்றி லிருந்து அதனைப் பிரிக்கும் முறைகள் கையாளப்படுகின்றன.

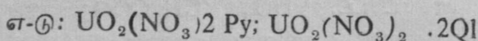
(vi) யுரேனைல் அசெட்டேட், $UO_2 (CH_3COO)_2 2H_2O$: யுரேனியம் ஹைட்ராக்ஸைடு அல்லது டிரை-யாக்ஸைடை அசெட்டிக் அமிலத்தில் கரைத்து இதனைத் தயாரிக்கலாம். இது கரைசலிலிருந்து கிளர் ஒளிவீசும், ஊசிவடிவ படிகங்களாகக் கிடைக்கிறது. இதனை 110°-க்குச் சூடேற்றினால் நீரற்ற உப்பு கிடைக்கும்; 275°-ல் சிதைவுற்று யுரேனியம் டிரை-யாக்ஸைடைக் கசடாகத் தருகிறது. இது நீரில் சிறிதளவே கரைகிறது. (15°-ல் 100 கிராம் நீரில் 7.7 கிராம் உப்பு கரையும்) யுரேனைல் அசெட் டேட் மேலும் அசெட்டேட் தொகுதியை ஏற்று $[UO_2(CH_3 \cdot COO)_3]^-$ நேர்அயனியை உண்டாக்கும் தன்மையுடையது, எனவே மற்ற அசெட்டேட்டுகளுடன் சேர்ந்து அணைவுச் சேர்மங்களை உண் டாக்குகிறது. இவற்றில் $M^I [UO_2(CH_3 \cdot COO)_3]$, $M^I M^{II} [UO_2(CH_3COO)_3]_3$ ஆகியவகைகளைச் சேர்ந்த உப்புக்கள் சிறந்த படிகமாகும் திறனும், பச்சை நிறக் கிளர்ஒளி வீசும் தன்மையும் கொண்டு விளங்குகின்றன. சோடியம் உப்பு, $Na[UO_2 (CH_3COO)_3]$, நான்முகப் படிகங்களாகக் கிடைப்பது சோடியத் திற்கான சோதனையாகப் பெரிதும் பயன்படுகிறது.

(vii) அணைவுச் சேர்மங்கள்: யுரேனியம் உப்புக்கள் எல்லாம் அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்கும் தன்மையுடையன. யுரேனைல் குளோரைடானது ஈதர், அனிலின், பிரிடீன் ஆகியவற்றுடன் கூட்டுச் சேர்மங்களைத் தருகிறது. யுரேனைல் நைட்ரேட் பிரிடீன்



படம். 74. யுரேனைல் அசெட்டேட்டின் அமைப்பு (U = யுரேனைல்)

(Py), க்யுனேலின் (Ql) ஆகிய உப்பு மூலங்களுடனும் அணைவுச் சேர்மங்களை உண்டாக்கும்.


எ-டு: $UO_2(NO_3)2\ Py$; $UO_2(NO_3)_2\ .2Ql$

நடுநிலை அணைவுச் சேர்மங்கள்: யுரேனைல் அசெட்டைல் அசெட்டோனேட் ஆரஞ்சு-மஞ்சள் நிறத் திண்மமாகும்; இதன் அமைப்பு, $UO_2A_2 \cdot H_2O$, ஆகும். பிரிடீன் அல்லது க்யுனேலின் முன்னிலையில் உண்டாகும்போது இதன் அமைப்பு UO_2A_2B– ஆகும்; ஆனால் அம்மோனியா, அனிலின் ஆகியவற்றின் முன்னிலையில் உண்டாகும்போது UO_2A_2, HA, B என்ற அமைப்புடையது. (B-என்பது கார மூலத்தின் மூலக்கூறு ஆகும்).

நேர் அயனி அணைவுகள்: இவை பல வகைப்படும். $K_2[UO_2F_3]$, $K_3[UO_2F_5]$, $K_4[UO_2F_6]$, $[K_2UO_2Cl_4]$, $K[UO_2(NO_3)_3]$, $K_2[UO_2(CN)_4]$, $K_2[UO_2(SO_4)_2(H_2O)_2]$ ஆகியவை சில எடுத்துக்காட்டுகளாகும். இவ்வுப்புக்கள் நீரேறிய படிகங்களாகக் கிடைக்கின்றன.

எதிர் அயனி அணைவுகள்: $UO_2(NH_3)_2Cl_2$ இவ்வகையைச் சேர்ந்த உப்பாகும். ஈதர், அனிலின், பிரிடீன், க்யுனேலின் ஆகியவற்றின் மூலக்கூறுகளாலும், குளோரைடு அயனியை புரோமைடு அல்லது நைட்ரேட் அயனியாலும் பதிலீடு செய்யலாம்.

13-42. பகுப்பாய்வு

(i) தனிமத்தைக் கண்டறியும் பண்பறி பகுப்பாய்வு: (i) யுரேனியம் உப்பு அம்மோனியம் குளோரைடு, அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடை கரைசல்களுடன் மஞ்சள் நிற வீழ்படிவைக் கொடுக்கிறது.

(ii) யுரேனியம் உப்புக்கரைசல் பொட்டாசியம் ஃபெர்ரோ சயனைடுடன் பழுப்புநிற வீழ்படிவைத் தருகிறது. யுரேனிய உப்புக் கரைசலுடன் Cu^{2+}, Fe^{3+} ஆகிய உப்புக்கள் இருப்பின் KI-ஐ சேர்த்தபின் $K_4[Fe(CN)_6]$ கரைசலைச் சேர்த்தால் பழுப்புநிற வீழ்படிவு கிடைக்கும். [இங்கு KI ஒடுக்கியாக செயல்பட்டு Cu^{2+}, Fe^{3+} ஆகியவற்றை Cu^{+}, Fe^{2+}-ஆக ஒடுக்கி விடுவதால் யுரேனியம் ஃபெர்ரோ சயனைடு வீழ்படிவுடன் காப்பர் பெர்ரோ சயனைடு ஃபெர்ரிக் பெர்ரோ சயனைடுகள் வீழ்படிவாவது தடுக்கப் படுகிறது.]

(2) எடையறி பகுப்பாய்வு

யுரேனியம் யுரேனைல் உப்பாக இருக்கும்போது பின்வருமாறு எடையறி பகுப்பாயப்படுகிறது:

(i) அம்மோனியம் ஹைட்ராக்ஸைடு கரைசல் மூலம் அம்மோனியம் டையுரேனேட்டாக மாற்றப்படுகிறது. இதனைச் சூடேற்றி கிடைக்கும் யுரேனியம் ஆக்ஸைடு (U_3O_8) எடைமூலம் யுரேனியத்தின் எடையைக் காணலாம்.

(ii) ஆக்ஸைன் (oxine) கரைசல் மூலம் யுரேனில் ஆக்ஸினேட்டாக மாற்றப்பட்டு $[UO_2(C_9H_6ON)_2\ C_9H_7ON]$ அதன் எடை மூலம் யுரேனியத்தின் எடை காணப்படுகிறது.

வினாக்கள்

1. உலோகங்கள் இயற்கையில் காணப்படும் வகைகள் குறித்து சுருக்கமாக வரைக. தாதுக்களிலிருந்து உலோகங்களைப் பிரித்தெடுக்கும் பல்வேறு முறைகளின் அடிப்படை கருத்துக்களை விளக்குக.

2. நம் இந்திய நாட்டின் கனிவளத்தைப்பற்றி, குறிப்பாக அரிய உலோகங்கள் கிடைக்குமிடங்கள் குறித்து, கட்டுரை வரைக.

3. நுரைமிதப்புமுறை, ஒப்பு அடர்த்தி வேறுபாட்டால் பிரிக்கும் முறை, காந்த முறைப் பிரிவினை ஆகியவற்றால் தாதுக்களை அடர்ப்பிக்கும் முறைகளின் தத்துவங்களையும் செயல் முறையையும் விளக்குக.

(சென்னை, M.Sc—1964)

4. ஓர் உலோகத்தை அதன் தாதுவிலிருந்து பிரித்தெடுக்கும் முறையில் அடங்கியுள்ள பல்வேறு நிலைகளை (stages)ப் பற்றி வரைக. உலோகங்களைத் தூய்மையாக்குதலுக்குக் கையாளப் படும் முறைகளைத் தொகுத்து எழுதுக.

5. கீழ்க்காணும் முறைகளில் அடங்கியுள்ள அடிப்படைக் கருத்துக்களை விளக்குக:

(i) நுரை மிதப்பு முறையால் தாதுக்களை அடர்ப்பித்தல்.

(ii) உலோகங்களை மின்னால் மீத்தூயதாக்கல்.

(சென்னை—1966)

6. உலோகவியலில் பயன்படும் பலவகை உலைகளைப் பற்றி விவரிக்க. அவற்றில் ஒன்றைப்பற்றி விரிவாக வரைக.

7. உலோகப் பிணைப்பு என்றால் என்ன? மற்றவகை வேதியியல் பிணைப்புகளிலிருந்து இது எங்ஙனம் வேறுபடுகிறது? உலோ

கப்பிணைப்பு பற்றிய எலெக்ட்ரான் கொள்கை, பட்டைக் கொள் கைகளை விளக்குக.

8. சிறு குறிப்பு வரைக:

(i) ப்ரில்லாயின் மண்டலங்கள்

(ii) குறை கடத்திகள்

(iii) ஒளிமின் கடத்திகள்

(iv) உலோக ஆர்பிட்டல்

9. உலோகக் கலவைகளின் வகைகளை தக்க எடுத்துக்காட்டு களுடன் விவரிக்க.

10. சிறுகுறிப்பு வரைக.

(i) நல்லுருகக் கலவை

(ii) உலோகவிடைச் சேர்மங்கள்

(iii) ஹீயூம்-ரோதரி விகிதங்கள்

(iv) அருநுட்ப அமைப்புகள் (super lattices).

11. லித்தியம், ருபீடியம், சீஸியம் ஆகிய உலோகங்களின் வேதியியலைப் பற்றி ஒரு கட்டுரை வரைக.

[சென்னை—1966]

12. லித்தியம் இயற்கையில் எவ்வாறு கிடைக்கிறது? அதன் தாதுக்களிலிருந்து லித்தியம் எவ்வாறு பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது? லித்தியம் மற்ற கார உலோகங்களிலிருந்து எவ்வாறு வேறு படுகிறது.

13. Li, Na, K ஆகியவற்றின் வேதியியல் பண்புகள் அவை களின் அணுஎண் அதிகரிப்பிற்கேற்ப மாறுபடுவதைத் தகுந்த எடுத்துக்காட்டுகளுடன் விளக்குக.

14. பொட்டாசியம், ருபீடியம், சீஸியம் ஆகியவற்றின் வேதிப் பண்புகளை ஒப்பிடுக.

15. ஃபிரான்சியத்தின் கண்டுபிடிப்பினை விளக்கி கட்டுரை வரைக. ஃபிரான்சியத்தைத் தனியே பிரித்தெடுக்க கையாளும் முறைகள் யாவை? அதன் பண்புகளையும் பயன்களையும் விளக்குக.

16. சிறுகுறிப்பு வரைக:

(i) லித்தியம் ஹைட்ரைடு

(ii) லித்தியம் கார்பனேட்

(iii) லித்தியம் குளோரைடு

(iv) கரிம லித்தியம் சேர்மங்கள்

17. ருபீடியமும், சீஸியமும் அவற்றின் தாதுக்களிலிருந்து எவ்வாறு பிரித்தெடுக்கப்படுகின்றன? இவ்விரண்டு உலோகங்களுடைய சேர்மங்களின் பண்புகளை ஒப்பிடுக.

18. கீழ்க்கண்டவற்றின் உள்ளமைப்பு பற்றி வரைக:

(i) பாறையுப்பு

(ii) சீஸியம் குளோரைடு

19. பெரிலியம் அதன் தாதுவிலிருந்து எவ்வாறு பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது? பெரிலியம் சேர்மங்கள் பற்றி குறிப்பு வரைக?
[சென்னை—1970]

20. பெரிலியம் குளோரைடின் உள்ளமைப்பு, பிணை ஆகியவற்றின் தனிச்சிறப்புகள் (features) பற்றி வரைக:
அண்ணுமலை (1972)

21. பிட்ச் பிளென்டிலிருந்து ரேடியம் எவ்வாறு பெறப்படுகிறது? அதன் குணங்களையும் பயன்களையும் விவரி.

22. ரேடியம் எவ்வாறு கண்டுபிடிக்கப்பட்டது? கனிம வேதியியலின் வளர்ச்சிக்கு ரேடியம் எவ்வாறு உதவியுள்ளது என்று விளக்குக.

23. மூலைவிட்டத் தொடர்பு என்றால் என்ன? இதனை எவ்வாறு விளக்கலாம்? (i) லித்தியம், மெக்னீஷியம் (ii) பெரிலியம், அலுமினியம் ஆகிய இணைகளுக்கிடையே உள்ள மூலைவிட்டத் தொடர்பினைத் தக்க எடுத்துக்காட்டுகளுடன் நிறுவுக.

24. கீழ்க்காணும் பெரிலியச் சேர்மங்கள் பற்றி குறிப்பு வரைக: (i) பெரிலியா (ii) பெரிலியம் குளோரைடு (iii) பெரிலியம் ஹைட்ரைடு (iv) கரிம பெரிலியம் சேர்மங்கள்.

25. சிறுகுறிப்பு வரைக:

(i) ஒற்றை நேர்மின் பெரிலியம்

(ii) பேரியத்தையும் ரேடியத்தையும் பிரித்தல்

26. ஏதேனும் இரு கதிரியக்கத் தனிமங்களை அவற்றின் தாதுக்களிலிருந்து தனியே பிரிக்கும் முறைகளை கூறுக. அவற்றின் பண்புகளை விளக்குக. ஆவர்த்தன வகையீட்டில் கதிரியக்க தனிமங்களை விளக்குக.

27. காரமண் உலோகங்கள் எவ்வாறு பிரித்தெடுக்கப்படு கின்றன ? காரமண் உலோகங்களின் வேதியியல்புகளை கூறுக.

28. கீழ்க்காணும் தொகுதித் தனிமங்களை ஒப்பிடுக:

(அ) காலியம், இண்டியம், தாலியம்.

(ஆ) ஸிர்க்கோனியம்,ஹாஃப்னியம், தோரியம்,

29. கீழ்வரும் தொகுதித் தனிமங்களின் வேதியியல்புகளை ஒப்பிடுக:

(அ) காலியம், இண்டியம், தாலியம்

(ஆ) ஜெர்மானியம், டின் (வெள்ளீயம்), லெட் (காரீயம்).

30. கீழ்க்காணும் சேர்மங்களின் தயாரிப்பு, உள்ளமைப்பு, பயன்கள் ஆகியவை பற்றி எழுதுக: (i) பெரிலியம் குளோரைடு (ii) இண்டியம் ஹைட்ரைடு, (iii) தாலியம் (I) குளோரைடு.

31. கீழ்க்கண்ட சேர்மங்களின் உள்ளமைப்பு பற்றி விளக்குக: (i) பெரிலியம் ஹைட்ரைடு, (ii) டை-மீத்தைல் பெரிலியம், (iii) காலியம் (III) ஆக்ஸைடு (iv) டை-காலேன் (v) தாலியம் (III) குளோரைடு.

32. இல்மெனைட்டிலிருந்து டைட்டேனியத்தைப் பெருமள வில் தயாரிக்கும் முறையை விளக்குக. இவ்வுலோகத்தைத் தூய நிலையில் பெறுவது எப்படி? இவ்வுலோகமும் அதன் சேர்மங் களும் தொழில் துறையிலும், பகுப்பாய்வுத் துறையிலும் எவ்வாறு பயன்படுகின்றன.

(சென்னை—1969)

33. டைட்டேனியத்தின் முக்கியமான கனிமங்களைக் கூறுக. இவற்றின் கனிமங்களிலிருந்து இவ்வுலோகம் எவ்வாறு பிரித் தெடுக்கப்பட்டு தூய்மைப்படுத்தப் படுகிறது. இல்மெனைட் தாது விலிருந்து $TiCl_4$, $TiCl_3$, TiO_2 முதலியன எவ்வாறு தயாரிக்கப் படுகின்றன ? இவைகளின் பயன்களைக் கூறுக.

(சென்னை 1967, 1967)

34. ஸிர்க்கோனியம் அதன் தாதுவிலிருந்து எவ்வாறு பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது. அது ஹாஃப்னியத்தில் எவ்வாறு பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது.

(சென்னை—1971)

35. டைட்டேனியம், தோரியம் ஆகியவற்றின் பண்புகளை ஒப்பிடுக. இந்த இரு உலோகங்களும் எவ்வாறு லெட்டுடன் ஒத்துள்ளன.

36. வெனேடியத்தின் முக்கிய கனிமங்கள் யாவை ? இவ்வுலோகம் மிகத் தூய்மையாக எவ்வாறு பெறப்படுகிறது ? பகுப்பு முறை வேதியியலில் அம்மோனியம் வெனடேட்டின் முக்கியத்துவத்தை விவரி.

(சென்னை—1971)

37. வெனேடியம் இயற்கையில் எவ்வாறு கிடைக்கிறது ? இது எவ்வாறு பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது. தொழில் துறையில் அதன் பயன்களைக் கூறுக. V, Nb, Ta இவைகளின் ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளைப்பற்றி குறிப்பிடுக.

(சென்னை—1967)

38. கார்னலைட், வெனேடிலைட், ஆகியவற்றிலிருந்து வெனேடியம் எவ்வாறு பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது? அதன் குணங்களையும் பயன்களையும் விவரி. வெனேடிய ஆக்ஸைடுகளின் தயாரிப்புப் பற்றியும் அவற்றின் பயன்களையும் எழுதுக.

39. IV-A. துணைத் தொகுதித் தனிமங்களின் ஆக்ஸைடுகளை ஒப்பிட்டு ஒரு கட்டுரை வரைக.

40. சிறு குறிப்பு வரைக:

(i) ஜெர்மேன்கள், (ii) டைட்டேனியம் (IV) ஆக்ஸைடு, (iii) டைட்டேனியத்தின் பெராக்ஸி சேர்மங்கள்.

41. கீழ்க்கண்ட உலோகங்களின் வேதியியலை ஒப்பிடுக:

(i) ஸிர்க்கோனியம், ஹாஃப்னியம். (ii) நியோபியம், டான்ட்டலம். இவ்வுலோகங்களின் தொழில் துறைப் பயன்களைக் கூறுக.

42. ஹாஃப்னியத்தின் வேதியியலைக் கூறி அது ஸிர்க்கோனியத்துடன் ஒத்துள்ளதைக் காட்டு. ஸிர்க்கோனியத்திலிருந்து ஹாஃப்னியம் எவ்வாறு பிரிக்கப்படுகிறது. தனிம வரிசை அட்டவணையில் ஹாஃப்னியத்தின் இருப்பிடத்தை விவரி.

43. பின்வரும் சேர்மங்களின் தயாரிப்பையும் பண்புகளேயும் விளக்குக; அவற்றின் உள்ளமைப்பு பற்றிய குறிப்பு எழுதுக.

(i) யுரேனியம் ஹெக்ஸா ஃபுளூரைடு (ii) ஜெர்மனோ-குளோரோ ஃபார்ம் (iii) ஸிர்க்கோன் (iv) வெனேடியம் (v) ஆக்ஸைடு.

44. டங்ஸ்ட்டன் அதன் தாதுக்களிலிருந்து மிகத் தூய்மை யான நிலேயில் எவ்வாறு பெறப்படுகிறது? டங்ஸ்ட்டேட்டுகளேப் பற்றி குறிப்பு வரைக.

(சென்னே–1967)

45. குரோமியம், மாலிப்டினம், டங்ஸ்ட்டன் ஆகிய உலோ கங்களின் வேதியியலே ஒப்பிட்டு வரைக. முதல் இடைநிலேத் தொடர் தனிமங்களுக்கும் ஏனேயவற்றிற்குமுள்ள வேறுபாடு களேயும் புலப்படுத்துக.

(அண்ணுமலே–1972)

46. Cr, Mo, W ஆகியவற்றின் குளோரைடுகள், ஆக் ஸைடுகள், தொழில் துறையில் பயன்படும் சேர்மங்கள் பற்றி ஒப்பிட்டு விளக்கி வரைக.

(சென்னே–1967)

47. டங்ஸ்ட்டன் இயற்கையில் எங்கு கிடைக்கிறது? அதனேப் பிரித்தெடுக்கும் முறையைப் பற்றி விவரிக்க டங்ஸ்ட்டிக் அமிலத்தைக் கொண்டுள்ள பல்லின-பாலி அமிலங்களேப் பற்றி குறிப்பு எழுதுக.

(சென்னே-1969)

48. ஆஸ்மியம், இரிடியம், பிளாட்டின உலோகங்களின் (a) தோற்றம் (கனிப் பொருளியல்) (b) பிரித்தெரித்தல் (c) ஆக்ஸைடுகள் (d) ஃபுளூரைடுகள் ஆகியவை பற்றிய வேதியியலே ஒப்பிடுக.

49. லாந்தனேடு சுருக்கம் என்றுல் என்ன? இது எவ்வாறு 4f-தனிமங்களின் வேதியியலே நிர்ணயிக்கிறது.

(அண்ணுமலே-1972)

50. அருமண் தனிமங்களின் (a) பிரிக்கப்படும் முறைகள் (b) இயல்பற்ற இணேதிறன்கள் (c) அணுக்கள், அயனிகளின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புகள் பற்றி விவரிக்க.

51. லாந்தனேடு தனிமங்களின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பினே விவரிக்க. அவற்றைத் தனிம அட்டவணேயில் ஒரே தொகுதியில்

வைக்கப்பட்டதற்கான சான்றுகளைக் கூறுக. லாந்தனைடு சுருக்கம் பற்றி சிறு குறிப்பு வரைக.

52. கீழ்க்கண்டவற்றுள் ஏதேனும் இரண்டின் வேதியியலைப் பற்றி சுருக்கி வரைக.

(a) தாலியம், பெரிலியம், பிளாட்டினம் (b) லாந்தனைடுத் தனிமங்களைப் பிரிக்க உதவும் அயனிப் பரிமாற்ற முறையின் தத்துவத்தையும் முறையையும் விளக்குக (c) லாந்தனைடு தனிமங்களின் + 3 நிலை அல்லாத ஏனைய ஆக்ஸிஜனேற்ற நிலைகளைப் பற்றி சிறு குறிப்பு வரைக.

53. தோரியம் எவ்வாறு அதன் கனிமத்திலிருந்து பிரித்தெடுக்கப்படுகிறது?

அணு ஆய்வுகளில் பயன்படும் தூய தோரியம் எவ்வாறு பெறப்படுகிறது.

(சென்னை-1968)

54. சீரியம், தோரியம் ஆகியவற்றின் வேதியியலை ஒப்பிட்டு ஆய்க. 'ஒப்படர்த்தி வேறுபாட்டு முறையில் இத் தனிமங்களை மதிப்பிடுதல்' பற்றி குறிப்பு வரைக.

(சென்னை-1971)

55. (a) கீழ்க்காணும் தனிமங்கள் எவ்வாறு இயற்கை மூலப் பொருள்களிலிருந்து தூய நிலையில் பிரித்தெடுக்கப்படுகின்றன என விவரிக்க.

(i) டைட்டேனியம் (ii) டங்ஸ்ட்டன் (iii) யுரேனியம் (b) அவற்றின் முக்கிய பயன்களை குறிப்பிடுக.

[அண்ணுமலை-1972]

56. இடை நிலைத் தனிமங்கள், அக இடை நிலைத் தனிமங்கள்-இவைகளின் பண்புகளை ஒப்பிட்டு ஆய்க.

[சென்னை-1966]

57. இயற்கையில் தோரியம் எவ்வாறு கிடைக்கிறது? இவ்வுலோகம் தாதுவிலிருந்து எவ்வாறு பிரிக்கப்படுகிறது? இதன் பண்புகளையும் தொழில்துறை பயன்களையும் குறிப்பிடு.

58. பண்படா சோடியம் டை யுரேனேட்டிலிருந்து மிகத் தூய யுரேனியம் எவ்வாறு தயாரிக்கப்படுகிறது என்பதை விளக்குக.

பண்பறி பகுப்பாய்வில் முக்கியமான ஒரு யுரேனியச் சேர்மத்தைப் பற்றி குறிப்பு தருக.

59. யுரேனியத்தின் முக்கியமான தாதுக்கள் என்ன? அவற்றிலிருந்து யுரேனியத்தை பிரிக்கும் முறைகளை விவரி. யுரேனியம் தூய நிலையில் எவ்வாறு தயாரிக்கப்படுகிறது?

60. தற்காலத் தனிம வரிசை அட்டவணையில் லாந்தனைடுகள், ஆக்டினைடுகள் இவற்றின் இடத்தை விவரி. யுரேனியம் கடந்த தனிமங்கள் அயனிப் பரிமாற்ற முறைகளை பயன்படுத்தி தனியே பிரித்தலை விளக்குக.

61. விளக்குக:

(i) இடைநிலைச் சேர்மங்கள்

(ii) கொடுக்கிணைப்புச் சேர்மங்கள்

(சென்னை—1964)

62. உலோக விடைச் சேர்மங்களைப் பாகுபடுத்திக் கூறுக. அவற்றின் பண்புகளையும் பயன்களையும் விவரிக்க. உலோகப் பிணைப்பு என்றால் என்ன? மற்றவகை வேதி பிணைப்புகளிலிருந்து இது எங்ஙனம் வேறுபடுகிறது.

(சென்னை—1964)

63. இடைநிலை உலோகச் சேர்மங்களின் நிறங்கள் பற்றி ஒரு கட்டுரை வரைக.

(சென்னை—1968)

64. கீழ்க்கண்டவற்றுள் இரண்டிற்கு சிறு குறிப்பு தருக.

(i) யுரேனியம்-கடந்த தனிமங்கள்

(ii) நுரை மிதப்பு முறை

(iii) உலோக நைட்ரைடுகள்

65. அயனிப் பரிமாற்ற முறைகளை பற்றி நீ அறிவது என்ன? அயனி பரிமாற்ற முறையில் கீழ்க்காணும் உலோகங்கள் பிரித்தலை விவரி.

(i) யுரேனியம் கடந்த சேர்மங்கள்

(ii) காரமண் உலோகங்கள்

(iii) ஹாஃப்னியம், ஸிர்க்கோனியம்.

66. உலோகங்களை தூய்மைப்படுத்தும் பொது முறைகள் எவை?

67. கீழ்க்கண்டவற்றிற்கு சுருக்கமான குறிப்பு தருக:

(i) பெரிலியம் உலோகக் கலவைகள்

(ii) ஃபெர்ரோ-டைட்டேனியம்

68. ஏதேனும் இரண்டு பற்றி சிறு குறிப்பு வரைக.

(i) உலோக விடைச் சேர்மங்கள்

(ii) மோனஸைட் மணலைப் பயன்படுத்துதல்

(iii) அணு அடுக்கு

69. உலோகவியலில் மின்னுலைகளின் பயன்கள் பற்றி ஒரு கட்டுரை வரைக.

70. அருமண்களைப் பிரித்தெடுப்பதில் கீழ்க்கண்ட முறைகள் எவ்வாறு பயன்படுகின்றன:

(i) பின்ன வீழ்படிவாக்கல்

(ii) பின்னப் படிகமாக்குதல்

(iii) பின்ன ஆக்ஸிஜனேற்றம்

71. தற்கால உலோகவியலில் கீழ்க்காணும் முறைகளின் பயன்களை தக்க எடுத்துக் காட்டுகளுடன் விளக்குக.

(i) அயனிப் பரிமாற்ற முறை

(ii) கரைப்பானைக் கொண்டு பிரித்தெடுத்தல்

(iii) கூண்டு மண்டல உருக்குதல் உத்தி

72. லாந்தனைடு அயனிகளின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு, காந்தத் திருப்பு திறன், நிறம் ஆகியவற்றை பற்றி விவரிக்க.

73. ஆக்டினைடுகளின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புகளை லாந்தனைடுகளின் எலெக்ட்ரான் அமைப்புகளுடன் ஒப்பீடு செய்க.

74. கீழ்க்காணும் உலோகங்களில் ஏதேனும் நான்கினைப் பகுத்தாயும் முறையினைக் கூறுக.

(i) லித்தியம் (ii) பெரிலியம் (iii) தாலியம் (iv) டைட்டேனியம் (v) ஸிர்க்கோனியம் (vi) வெனேடியம் (vii) யுரேனியம்

75. சிறு குறிப்பு வரைக:

(i) அணு அடுக்கு

(ii) அயனிப் பரிமாற்று முறைகள்

(iii) ஆக்டினைடுகளின் காந்தப் பண்புகள்

மேற்கோள் நூல்களின் பட்டியல்

[Bibliography]

1. Addison: Structural Principles in Inorganic Compounds
2. Barnard: Theoretical Basis of Inorganic chemistry
3. Brown: A New Guide to Modern Volency Theory
4. Cartmell & Fowles: Valency and Molecular Structure
5. Cotton & Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry
6. Coulson: Valence.
7. Douglas & McDaniel: Concepts and Models of Inorganic Chemistry.
8. Durrant & Durrant: Indroduction to Advanced Chemistry.
9. Emeleus & Anderson: Modern Aspects of Inorganic Chemistry
10. Evans: An Indroction to Crystal Chemistry
11. Gilreath: Fundamental Concepts of Inorganic Chemistry
12. Gould: Inorganic Reactions and Structure
13. Hampel. A.: Rare metals Hand-Book
14 Heslop & Robinson: Inorganic Chemistry
15. Hopkins: Chapters in the Chemistry of the Less Familiar Elements, vol I & II
16. Johnson & Weeks: Metallurgy
17. Katz & Seaborg: The Chemistry of the Actinide Elements

18. Kirk & Othmer: Encyclopaedia of chemical Technology

19. Latimer: Oxidation States of Elements and their potential in Aqueous Solution

20. Lea: Concise Inorganic Chemistry

21. Moeller: Inorganic Chemistry

22. Moeller: Chemistry of Lanthanides

23. Moody: Comparative Inorganic Chemistry

24. Pauling: Nature of Chemical Bond

25. Remy: Treatise on Inorganic Chemistry vol. I & II

26. Sanderson: Chemical Periodicity

27. Satya Prakash: Advanced Chemistry of Rare Elements

28. Savur: Text-Book of Inorganic Chemistry

29. Sidgwick: Chemical Elements and Their compounds

31. Wells: Structural Inorganic Chemistry

கலைச்சொற்கள்

A

Abnormal — இயல்பற்ற
Abrasive — தேய்க்கும் பொருள்; ஊரய் பொருள்
Absorbent — உறிஞ்சி
Absorption — உறிஞ்சுதல்
Absorption Spectrum — உட்கவர் நிற நிரல்,
Absorption analysis — (ஒளி) உறிஞ்சல் ஆய்வு
Abundance of elements — தனிமங்கள் கிடைக்கும் அதிக அளவு ; தனிமங்களின் மலினம்.
Accelerator — முடுக்கி
Accu ate — துல்லியமான
Activated — கிளர்வு பெற்ற
Active — செயல் திறமுடைய
Activation energy — கிளர்வு கொள் ஆற்றல்
Active centre — கிளர்வு கொள் மையம்; வினை புரி புலங்கள்.
Active mass — வினைபடு பொருண்மை
Activity — கிளர்ச்சி; வினை வலிவு; விளைத் திறன்; செயல் திறன்.
Addition compund — கூட்டுச் சேர்மம்
Adhesion — ஒட்டுதல்; பற்றல்.
Adiabatic demagnetisation — வெப்ப மாறாக் காந்த நீக்கம்
Adsorption — பரப்புக் கவர்ச்சி; பரப்பு ஊன்றுகை; ஒட்டுதல்.
Aeration — காற்று ஏற்றம்; காற்றின் வினைக்குட் படுத்துதல்
Affinity — கவர்ச்சி: நாட்டம்; ஈர்ப்பு.
Aggregation — திரள்; திரட்சி; ஒன்று சேர்த் தல்; மொத்த மாதல்.
Alchemist — இரசவாதி
Alkali metal — கார உலோகம்
Alkaline earth metal — கார மண் உலோகம்

Allotropes	—	மாற்று அமைப்புத் தனிமங்கள்; புற வேற்றுமைத் தனிமங்கள்.
Allotropic transformation	—	புறவேற்றுமை மாற்றம்
Allotropy	—	புற வேற்றுமை
Alloy	—	உலோகக் கலவை; கலவை உலோகம்
Alternating current (A.C.)	—	மாற்று மின்னோட்டம்
Alum	—	படிகாரம்
Alumino-thermy	—	அலுமினிய வெப்பமுறை; அலுமினிய அனல் முறை.
Amalgam	—	ரசக் கலவை; ரசக்கட்டு.
Amorphous	—	படிக உருவமற்ற
Amphoteric	—	ஈரியல்புள்ள
Anaesthetic	—	மயக்கமருந்து; உணர்வு அகற்றி
Analogy	—	ஒப்புவமை
Analysis	—	பகுப்பு; பகுப்பாய்வு.
Analytical separation	—	பகுத்துப் பிரித்தல்
Angle of rotation	—	சுழற் கோணம்
Anhydrous	—	நீரற்ற
Anion	—	நேர் அயனி
Anionic complexes	—	நேர் அயனி அணைவுச் சேர்மங்கள்
Annealing	—	கட்டுப்படுத்தி ஆற்றுதல்; மெல்ல ஆறவிடல்.
Annular	—	கங்கண; வளை வடிவமான
Anode	—	நேர்மின் முனை
Anodic oxidation	—	நேர்மின் முனை ஆக்ஸிஜனேற்றம்
Anomalous	—	முரணான; ஒழுங்கு மீறிய
Ante penultimate (shell)	—	அக ஈற்றயல் (ஷெல்)
Antidote	—	மாற்று மருந்து; முறிவுமருந்து.
Antiknock	—	வெடிப்புத் தடுக்கும் பொருள்
Antiseptic	—	நச்சுக் கொல்லி
Appearance	—	தோற்றப் பொலிவு
Application	—	பயன்
Approximate	—	தோராயமான
Aquamarine	—	இந்திர நீலம்
Aqua regia	—	இராஜத் திராவகம்
Aqueous	—	நீரிய; நீர் கலந்த; நீர்த்த.

Aqueous chemistry — நீரிய வேதியியல்
Aguo ion — நீர் சார்ந்த அயனி
Arc furnace — வில் உலை
Artificial radio activity — செயற்கைக் கதிரியக்கம்
Associated molecule — மூலக்கூறு ஒட்டல்; மூலக்கூறு இணை.
Atmosphere — வாயுச்சூழல்; வாயுமண்டலம்; வளி மண்டலம்; காற்று சூழல்.
Atom bomb — அணு குண்டு
Atomic disintegration — அணுச் சிதைவு
" energy level — அணு ஆற்றல் மட்டம்; அணு ஆற்றல் நிலை.
Atomic fission — அணுக்கருப் பிளப்பு (பிளவு)
Atomic fusion — அணுக்கரு இணைப்பு
Atomicity — அணுத்துவம்; அணுக்கட்டு எண்.
Atomic number — அணு எண்
" Pile — அணு அடுக்கு
" Spectra — அணு (நிற) நிரல்
" Structure — அணு உள்ளமைப்பு
" volume — அணுப் பருமண்
Attraction — கவர்ச்சி
Auto catalyst — சுயவேக மாற்றி; தானே வினையுறு வேக மாற்றி.
" clave — கடு வெப்பமும் உயர் அழுத்த நிலையும் தாங்கும் பெருங் கொப்பரை
Axial interactions — (ஊடச்சியலான) அச்சு இடையீடுகள்
Axis — அச்சு; ஊடச்சு.

B

Band — பட்டைக் கோடு
Band spectra — பட்டை நிரல்
Base metal — மட்ட உலோகம்
Basic — கார குணமுள்ள
Basic slag — காரக் கசடு
Bead — உருண்மணி ; குமிழ்மணி; (மணி).

Bessemer converter — பெஸிமர் மாற்று உலே
Beta-emission — பீட்டாத் துகள் வெளியேற்றம்
Bio-chemistry — உயிர் வேதியியல்
Binary alloy system — இரு உலோகக் கலவை அமைப்பு
Binary compound — இரு தனிமச் சேர்மம்
Binding energy — பிணைப்பாற்றல்
Blast furnace — ஊது உலே
Bleaching agent — வெளுக்கும் பொருள்; நிறம் நீக்கி.
Body centred cube — பொருள் மைய கனசதுரம்
Bombardment — விசைத் துகள்களால் அணு வைத் தாக்குதல்
Bond, covalent — சக பிணைப்பு
" , Co-ordinate (dative) — ஈதல் பிணைப்பு
" , Double — இரட்டைப் பிணை
" , ionic — அயனிப் பிணை
" , metallic — உலோகப் பிணை; பல் எலெக்ட்ரான் கூட்டுப்பிணை
" , single — ஒற்றை பிணை
" , triple — முப்பிணை
" , distance — பிணைப்புத் தூரம்
Bonding properties — பிணைப்பு இயல்புகள்
Bond energy — பிணைப்பு ஆற்றல்
" length — பிணை நீளம்
" strength — பிணைப்பு வலு (ஆற்றல்)
Borax — வெண்காரம்
Bridged binuclear complexes — இணைக்கப்பட்ட ஈரணுக்கரு அணைவுச் சேர்மங்கள்
Brittle — நொறுங்கும் இயல்புள்ள
Buffer solution — தாங்கல் கரைசல்
Bye product — உடன் விளைவு

C

Calcination — நீற்றுதல்
Calcine — நீற்று; புடமிடு; கொளுத்தி எரித்துச் சாம்பலாக்கு.
Calculate — கணக்கிடு
Calculation — கணிப்பு

Calx — நீறு; பஸ்பம்; உலோக ஆக்ஸைடு.
Capture (neutron) — (நியூட்ரான்) பிடிபடுவது; வசப்படுவது.
Carmine red — கருஞ் சிவப்பு.
Cascade process — படிப்படி செய்முறை
Casting — வார்ப்படம்
Catalyst — (வினை) வேக மாற்றி
Catenation — சங்கிலி இணைப்பு; சங்கிலி போல் இணையும் தன்மை.
Cathartic — பேதி மருந்து
Cathode — எதிர்மின் முனை
Cathode rays — எதிர்மின் கதிர்கள்; காத்தோடு கதிர்கள்.
Cation — எதிர் அயனி
Cationic complexes — எதிர் அயனி அணைவுச் சேர்மங்கள்
Cell (electricity) — மின்கலம்; மின்செல்.
Cell, conductivity — மின் கடத்துத் திறனறி கலம்
Centrifugal — மைய விலக்கு
Ceramics — பீங்கான் சாமான்கள்
Chain reaction — தொடர்வினை
Charge — மின்னேற்றம்; மின்சுமை.
Chart — விளக்க அட்டவணை; விளக்கப் படம்.
Chelate — கொடுக்கிணைப்பு; இடுக்கியிணைப்பு.
Chelate Compounds — கொடுக்கிணைப்புச் சேர்மங்கள்
Chemical affinity — வேதி நாட்டம்
" equilibrium — வேதிச் சமநிலை
" kinetics — வேதி வினை வேக இயல்
Chemiluminescence — வேதி ஒளிர்வு
Chemistry, analytical — பகுப்பு முறை வேதியியல்
" , industrial — தொழில் முறை வேதியியல்
" , inorganic — கனிம வேதியியல்
" , macro — பேரளவு வேதியியல்
" , micro — நுண்ணளவு வேதியியல்
" , Organic — கரிம வேதியியல்
" , Semimicro — சிற்றளவு வேதியியல்
" , synthetic — தொகுப்பு முறை வேதியியல்

" , theoretical	—	அறிமுறை வேதியியல்
Chromotography	—	பரப்புக் கவர்ச்சிப் பகுப்பு; வண்ணப் படிவுப் பிரிகை; குரோமாட்டோகிரஃபி
Chromotogram	—	புறப்பரப்பு ஊன்றும் படிமம்
Classification	—	வகையீடு; பாகுபாடு.
Clevage	—	பிளப்பு; செம்பிளப்பு.
Closely packed structure	—	நெருங்கி அடங்கிய அமைப்பு
Coagulation	—	தோய்தல்; திரிதல்.
Coalesce	—	ஒன்றுதல்
Coexistence	—	ஒருங்கிருத்தல்; உடனிருத்தல் ; கூட்டு வாழ்வு.
Cohesive force	—	ஒட்டக்கூடிய (பிணைவு) விசை
Colloborator	—	உடனுழைப்பாளர்
Collateral radio-active series	—	ஒரே மரபு கதிரியக்கத் தொடர்கள்
Colloid	—	கூழ்; கூழ்நிலைப் பொருள்
Column	—	பத்தி
Combustion	—	எரிதல்
Compact	—	நெருக்கமான; இறுக்கமான.
Comparison	—	ஒப்புமை காண்டல்; ஒப்பீடு செய்தல்.
Complex	—	அணைவு
" anions	—	அணைவுச் சேர்ம நேர் அயனிகள்
" Compounds	—	அணைவுச் சேர்மங்கள்
Complexing agent	—	அணைவு வினைப் பொருள்
Complexion	—	அணைவு அயனி
Composition	—	இயைபு; அமைப்பு.
Concentration	—	அடர்வாக்கல்; அடர்ப்பித்தல்.
Concentrates	—	அடர் வாக்கப்பட்டவை
Configuration	—	உருவ அமைப்பு
Conjugate double bond	—	ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்பு
Constituent	—	கூறு; இயைபு உறுப்பு.
Contamination	—	மாசுபடல்; பிற பொருள் சேரல்.
Contraction	—	சுருக்கம்
Co-ordination	—	ஒருங்கிணைதல்
Co-ordination number	—	ஈதல் எண்; அணைப்பு எண்; ஆய எண்.

Co-planar — ஒரு தளமான
Co-polymer — இணை பலபடி
Core — உள்ளகம்; உள் மையப் பகுதி
Corresponding — ஒத்திசைவான
Corrosion — அரிமானம்; அரிப்பு
Corrosion resistance — அரிமானத் தடை
Corrosive action — அரிக்கும் வினை
Counter — எண்ணி
Counter current — முரணோட்ட முறை
Couple — இணை; சுழல் இரட்டை.
Covering power — மூடு திறன்
Cracking — பிளத்தல்
Cross-linked — குறுக்குப் பிணைப்பு
Crude — பண்படா
Crystal defects — படிகக் குறைபாடுகள்
Crystalline — படிகமான; படிக வடிவுள்ள.
Crystallograpby — படிக அமைப்பாய்வியல்
Cubic system — கன சதுர வகை; கன சதுர இனம்.
Cupellation — புடமிடுதல்; குயூப்பெல்லேஷன் முறை.
Current, high voltage — அழுத்தம் மிக்க மின்னோட்டம்

D

Data — தரவு; பள்ளி விவரங்கள்.
Daughter element — மகள் தனிமம்
Decantation — தெளிய வைத்து இறுத்தல்
Decay — அழிவு; தேய்வு.
Decolourisation — நிற நீக்கம்
Decomposition — சிதைவு
Decomposition potential — பிரிகை ஆற்றல்; பிரிகை அழுத்தம்.
Definition — வரையறை
Deforming power or polarization — முனைவுகொள் ஆற்றல்
Dehydration — நீர் நீக்கம்; நீரகற்றம்.
Dehydrogenation — ஹைட்ரஜன் நீக்கம்
Dehydrohalogenation — ஹைட்ரஜன் உப்பீனி நீக்கம்
Deliquescent — நீர்க்கும்; கசியும்.
Denitrogenizers — நைட்ரஜன் நீக்கிகள்

Deoxidiser — ஆக்ஸிஜன் அகற்றி
Deposit — படிவு
Deposition potentials — படிய வைக்கும் மின்னழுத்தம்
Derivative — பெறுதி; சார்பு பொருள்; வழிப் பொருள்.
Detection of elements — தனிமங்களைக் கண்டறிதல்
Diagonal relationship — மூலைவிட்டத் தொடர்பு
Diagram — விளக்கப்படம்; வரைபடம்.
Dialysis — கூழ் பிரிப்பு; கூழ் படிக வேறுக்கல்.
Diamagnetism — டயா-காந்தம்
Diatomic molecule — ஈரணு மூலக்கூறு
Diffraction — விளிம்பு வளைவு
Diffusion — ஊடுருவித்தல்; விரவுதல் பரவுதல்.
Diffusion coefficient — விரவுதல் குணகம்
Dilute — நீர்த்த
Dimensions — பரிமாணங்கள்
Dimerisations — இரு படியாக்கல்
Dimorphous — இரு படிக உருவ
Dinuclear — ஈரணுக்கரு; இரண்டு அணுக்களானவை.
Dipole moment — இருமுனை இருப்பு திறம்
Discharge — மின் இறக்கம்
Discrete — தனிப்பட்ட; தன்னிச்சையான; வெவ்வேறான.
Disinfectant — தொற்று நீக்கி
Disintegration — சிதைவு
Distorted — உருத்திரிவு அடைந்த; வடிவஞ் சிதைந்த.
Disproportionation — சமவீதச் சிதைவு; சரிவிகிதச் சிதைவு.
Dissociation — பிரிகை
Distribution coefficient — பங்கீட்டுக் குணகம்
Dry method — உலர் முறை
Dual nature of electron — எலெக்ட்ரானின் இருவகைத் தன்மை
Ductile — கம்பியாக நீட்டப்படும் தன்மையுள்ள
Dyeing — சாயம் தோய்த்தல்

E

Effective — வினை பயன் திட்பம் வாய்ந்த; பயன் முனைப்பான; பயனுடைய.
Effervescence — நுரைத்தல்
Efflorescence — தூள் பூத்தல்; பொரிதல்.
Emerald — மரகதம்
Elasticity — மீள் தன்மை
Electro-chemical series — மின் வேதி வரிசை
Electro deposition — மின்னாற் படிய வைத்தல்
Electro potential — மின்முனை அழுத்தம்
Electrolysis — மின் பகுப்பு
Electrolyte — மின் பகு பொருள்; மின் பகுளி.
Electrolytic reduction — மின்னேடுக்கம்
Electron acceptor — எலெக்ட்ரான் வாங்கி
" affinity — எலெக்ட்ரான் நாட்டம்
" donor — எலெக்ட்ரான் வழங்கி
Electro negativity — எலெக்ட்ரான் கவர் ஆற்றல்
Electron gas — எலெக்ட்ரான் வாயு
Electronic spectra — எலெக்ட்ரான் (நிற) நிரல்
Electronic structure — எலெக்ட்ரான் அமைப்பு
Electron microscope — எலெட்ரான் நுணுக்கிக்காட்டி; எலெக்ட்ரான் உருப்பெருக்கி.
Electron shell — எலெட்ரான் ஷெல்
Electron spin — எலெக்ட்ரான் சுழற்சி
Electron transfer — எலெக்ட்ரான் மாற்றம்
Electro plating — மின்முலாம் பூசுதல்
Electro positive nature — நேர்மின் தன்மை
Electrostatic forces — நிலை மின்னியல் விசைகள்
Eluent — உரு விளக்கி
Elution — உரு விளக்கம்
Emission spectra — உமிழ் ஒளி நிரல்
Emulsion — பால்மம்
Enantiotropic transformation — இருவழி புற வேற்றுமை மாற்றம்
Endothermic reaction — வெப்பம் கொள் வினை
Energy, lattice — கூட்டமைப்பு ஆற்றல்
Estimation — நிர்ணயித்தல்; மதிப்பிடுதல்.
Evaluation — மதிப்பிடுதல்

Excess — மிகுதியான; மிகையளவுத் தொகை.
Exceptional — விதி விலக்கான; தனிச் சிறப்பு வாய்ந்த.
Excited state — கிளர்வுற்ற நிலை
Excitation — கிளர்ச்சியுறச் செய்தல்
Existence — உளதாம் தன்மை; உளதாயிருத்தல்; (வாழ்வு).
Exothermic reaction — வெப்பம் உமிழ்வினை
Extraction (metallurgy) — வேருக்கல்; பிரித்தெடுத்தல்.
Extraction (organic) — சாறு இறக்கல்; வடித்து இறக்குதல்.

F

Face-centred cubic structure — முகப்பு-மைய கனசதுர வடிவ அமைப்பு
Factor — குணகம்; காரணக் கூறு; துணைக் கூறு.
Filament — மெல்லிழை; நுண்ணிழை; கம்பியிழை.
Film — ஏடு; படலம்.
Finely divided — நன்கு தூளாக்கப்பட்ட; சன்னமாக பிளவுபட்ட.
Fire-proof — தீப்பற்று
Fission — பிளத்தல்; பிளப்பு.
Fissionable material — அணுக்கரு பிளவிற்கு ஆளாகும் பொருள்
Flakes — நுண் தகடுகள்
Flash — மின் வெட்டொளி; திடீரொளி
Flint — தீக்கல்
Flocculent — மெல்லிழை திரளான; குஞ்சங்களாக.
Flow sheet — செயல் முறைச் சுருக்கம்
Fluorescence — உறிஞ்சி ஒளிவீசல்; கிளர் ஒளி வீசல்.
Flux — இளக்கி
Flux, neutron — நியூட்ரான் பாய்வு (வெளியேற்றம்)
Fractionation — பின்னப் பிரிகை

Fractional distillation — பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல்
Free radical — தனித்தியங்கு உறுப்பு; தனி உறுப்பு.
Froth floatation process — நுரை மிதப்பு முறை
Fuel — எரி பொருள்; எரிமம்.
Functional group — வினைத் தொகுதி
Furnace — உலை
Fusible — உருகி இளகக்கூடிய; எளிதில் உருகியிளகுந் தன்மையுள்ள.
Fusion method — உருக்குதல் முறை

G

Gas chromotography — வாயு நிரல் இயல்
Gel — களி; கட்டிக் கூழ்.
Gelatinised — பச்சையாக்கப்பட்ட ஊன் பசை போன்ருக்கல்
Gelatinous — கொழ கொழப்பான பசை போன்ற
Geometry — வடிவியல்
Germicide — நுண்மக் கொல்லி; கிருமி நாசினி.
Glazing — மெருகிடல்
Globule — உருண்டைத் துகள் உருள் மணிகள்
Gradation — படிப்படியான மாற்றம்
Granules — துணுக்குகள்; சிறு மணிகள்.
Cravimetric analysis — எடையறி பகுப்பு
Grinding — அரைத்தல்
Ground state — கடை நிலை; தரைமட்ட நிலை.
Group — பத்தி; பிரிவு; தொகுதி.

H

Half life period — அரைச் சிதைவு காலம்
Hard glass — எளிதில் இளகாக் கண்ணுடி
Heat of dilution — நீர்த்த தாக்கல் வெப்பம்
" " formation — உருவாதல் வெப்பம்
" " fusion — உருக்குதல் வெப்பம்
" " hydration — நீரேற்ற வெப்பம்
" " reaction — வினையாதல் வெப்பம்

Hearth — கணப்பறை
Heavy chemicals — கனரக வேதிப் பொருள்கள்
Hetero poly-acids — பல்வித (பல்லின) பாலி அமிலங்கள்
Heterogeneous — பல்லினமான சமச் சீரற்ற
Hexagonal close packed structure — அறுகோண நெருங்கி அடங்கிய அமைப்பு
Homogenous — ஓரினமான; சமச் சீருள்ள; ஒருபடித்தான.
Homologous series — படி வரிசை
Homologue — (ஒத்திசைவான) படி
Hybridisation — இனக் கலப்பு ஆக்கல்
Hybrid orbitals — இனக் கலப்பு ஆர்பிட்டல்கள்
Hydrate — நீரேறி; நீர் இணைந்த சேர்மம்; நீரேறிய சேர்மம்; நீருடைய சேர்மம்.
Hydration — நீரேற்றம்
Hydrogel — நீரேறிய களி; நீர்க் களி.
Hydrolysis — நீராற் சிதைவு
Hygroscopic — நைப்புள்ள நீர் உறிஞ்சும்
Hypnotic — துயிலூட்டும் மருந்து; துயிலூட்டுவது.
Hypothesis — கருது கொள்; கற்பிதக் கொள்கை; கற்பிதக் கொள்.

I

Ignition — சுடுதல்; தீப்பற்றுதல்.
Immiscibility — கலவாமை
Impact — தாக்கம்
Impurity — மாசு
Inactive — வீரியமற்ற
Incandescent — கனல் ஒளிர்வு; வெண்சுடர் வீசி எரிகிற; வெப்பத்தோடு ஒளி விடுகிற.
Incineration — சாம்பலாக்குதல்
Incrustation — பொருக்கு
Indelible ink — அழியாத மை
Induction furnace — கிளர்மின் உலை
Inert-pair — மந்த (எலெக்ட்ரான்) இணை (ஜோடி)

Inference — ஊகம்; அனுமானம்.
Infra-red photography — அகச் சிவப்பு நிழற் படம்
Infra-red spectrum — அகச் சிவப்பு நிரல்; இன்ஃப்ரா ரெட் நிரல்.
Ingot — உலோகக் கட்டி
Ingredient — கலவையின் கூறு
Inner transition — அக இடைநிலைத் தனிமங்கள்
Insulator — அரிதில் கடத்தி
Intensity — ஆழம்; செறிவு.
Interaction — இடையீடு
Inter-atomic distance — அணுவிடைத் தூரம்
Intermediate compound — இடைநிலைச் சேர்மம்
Inter metallic compounds — உலோக இடைச் சேர்மங்கள்
Interstitial compound — இடைச் செருகல் சேர்மம்
Investigation — ஆராய்வு
Ion deformation — அயனி உருவமாற்றம்
Ion exchange resin — அயனிப் பரிமாற்று பிசின்
Ionic charge — அயனி மின்னேற்ற எண்
Ionisation — அயனி ஆதல்; அயனி யாக்கல்.
Ionisation potential — அயனியாக்கும் மின்னழுத்தம்; அயனி யாக்கும் ஆற்றல்.
Ion pairs — அயனி இணைகள்
Ion polarisation — அயனி முனைப்பு
Irreversible — மீளா; மீளும் தன்மையற்ற.
Iso electronic — சம எலெக்ட்ரான் அமைப்புடைய
Isolation — தனிப்படுத்துதல்; தனியே பிரித்தல்
Isomeric — மாற்றிய
Isomorphism — ஒத்த வடிவுடைமை
Isopoly acids — ஒரின பாலி-அமிலங்கள்

J

Jelly — பாகு; ஜெல்லி.

K

Kiln — காளவாய்; சூளை.

L

Laboratory — ஆய்வுக் கூடம்; ஆய்வகம்.
Latent heat fusion — உருகுதலின் உள்ளுறை வெப்பம்

Lathe	— கடைசல் இயந்திரம்
Lattice	— கூட்டமைப்பு அணிக்கோவை
Layer	— அடுக்கு
Leaching	— கசிவூறல் மூலம் உள் மாசு வெளியேற்றுதல்; ஊற வைத்தல்.
Ligand	— ஈந்திணை
Line spectra	— வரி நிரல்
Linear	— நேரான; நேர்க்கோட்டுக் குரிய நெடுக்கை.
Liquation	— உருக்கிப் பிரித்தல்
Lining	— உள் வரிப் பூச்சு; (அக உறை).
Lithosphere	— கற் கோளம்; பாறை தொடர்பான.
Lubricant	— உராய்வு காப்புப் பொருள்; மசகு பொருள்.
Luminiscence	— ஒளிர்வு

M

Magnetic permeability	— காந்தம் உட்புகவிடு தன்மை
Magnetic separation	— காந்த முறைப் பிரிவினை
Magnetic susceptibility	— காந்த ஏற்புத்திறன்
Magnifying glass	— உருப் பெருக்காடி
Malleable	— தகடாக்கத் தக்க
Mantle	— மாண்டில்; மெல்லிய வலைப்பை
Mass	— நிறை; திணிவு; பொருண்மை.
Massive	— பெருத்த பரும அளவு மிக்குடைய
Mass number	— (அணு) நிறை எண்
Mass spectrograph	— பொருண்மை நிரல் வரையி; நிறை நிரல் வரையி.
Matte	— மட்டி
Metal fiilings	— உலோகத் தூள்கள்
" foils	— உலோகத் தாள்கள்
" turnings	— உலோகத் துருவல்கள்
Metallo-graphic inrestigations	— உலோகக் கலவைகளின் உள்ளமைப்பியல் ஆராய்வுகள்
Metalloid	— உலோகப் போலி
Metallurgy	— உலோக இயல்

Metastable — சிற்றுறுதியான
Micro analysis — நுண்ணளவு பகுப்பு
Microscopic — மிக நுட்பமான
Mineral — கனிமம்
Minerology — கனிப்பொருள் இயல்
Miscible — ஒன்றில் ஒன்று கலக்கக் கூடிய
Missile — ஏவு கணை
Mixed crystals — கலவைப் படிகங்கள்
Mobile electron — இயக்க முறு எலெக்ட்ரான்
Mobility — நகர் வேகம்
Moderator — தணிப்பான்
Modifications — மாற்று வடிவங்கள்
Moisture — ஈரம்; கசிவு; நீர் நயப்பு.
Molecular association — மூலக்கூறு ஒட்டல்
Molecular volume — மூலக்கூறு பருமன்
Moment — திருப்பு திறன்; சுழல் திறன்
Monoclinic system — ஒரு சரிவு அச்சுத் தொகுதி
Mono hydrate — ஒரு மூலக்கூறு நீரேறி
Monomeric — ஒரு படி மூலக்கூறு
Monomolecular layer — ஒரு மூலக் கூற்றளவு அடுக்கு
Monotropy — ஒரு வழி புற மாற்றம்
Mordant — நிறம் ஊன்றி
Mother liquor — மூலக் கரைசல்
Muffle furnace — மூட்ட வெப்ப உலை

N

Nascent — பிறவி நிலை
Native — இயற்கை நிலையினையுடைய
இயற்கையில் தனி நிலையாக
Net work — வலையமைப்பு; குறுக்கு மறுக்குக் கட்ட அமைப்பு.
Neutralise — நடு நிலையாக்கு
Non-polar solvent — மின் முனைவற்ற கரைப்பான்
Normal potentials — இயல்பான மின்னழுத்தங்கள்
Nuclear charge — கருவின் மின்னேற்றம்
" energy — அணுக்கரு ஆற்றல்
" fission — அணுக்கரு பிளப்பு
" reactor — அணு உலை
" spin — அணுக் கருவின் சுழற்சி

O

Observation	—	கண்டறிதல்
Occlusion	—	உட்கவர்தல்
Occurrence	—	காணப்படுமிடம்; தோற்றம்.
Octahedral	—	எண்முக
Odd electron molecule	—	ஒற்றைப்படை எலெக்ட்ரான் மூலக்கூறு
Opalescence	—	பால்நுரை நிறம்
Openhearth process	—	அகன்ற உலை முறை
Opening (of the mineral)	—	(கனிமத்தைச்) சிதைத்தல்
Optical glass	—	ஒளியியல் கண்ணாடி
Ore	—	தாது
Organic chelating agent	—	கரிம கொடுக்கிணைப்புக் கரணி
Organo metallic compounds	—	கரிம உலோகச் சேர்மங்கள்
Orthorhombic	—	(செங்குத்து) சதுர
Osmosis	—	ஊடு பரவல்; சவ்வூடு பரவல்.
Outermost orbit	—	எலெக்ட்ரான் வெளித்தடம்
Overlap	—	மேற் பொருத்துதல்
Oxidation number	—	ஆக்ஸிஜனேற்ற எண்
Oxidation potential	—	ஆக்ஸிஜனேற்ற மின்னழுத்தம்

P

Packing	—	கட்டுமானம்
Panning	—	தட்டுகளில் அலசிக் களைதல்
Paramagnetism	—	பாரா காந்தத் தன்மை
Partial oxidation	—	பகுதி ஆக்ஸிஜனேற்றம்
Partial reduction	—	குறை ஒடுக்கம்
Passivity	—	செயலறு நிலை
Pebbles	—	சிறு சிறு மணிக் கற்கள்
Penultimate shell	—	ஈற்றயல் கூடு (ஷெல்)
Peptisation	—	கூழ் கரைசலாக்கல்
Periodic table	—	தனிம வரிசை அட்டவணை
Periodic classification	—	ஆவர்த்தன வகையீடு
Permeability	—	கசிய விடும் தன்மை; உட்புகு திறன்.
Phase	—	நிலைமை
phenomenon	—	இயற்பாடு; தோற்றப்பாடு.
Phosphorescence	—	ஒளி மினுக்கம்; பாஸ்வரஸன்ஸ்.
Photo conductors	—	ஒளிமின் கடத்திகள்

Photo-electric cell	—	ஒளி மின்கலம்
Photo-electric effect	—	ஒளி மின் விளைவு
Physics	—	இயல்பியல்
Pigment	—	நிறப் பொருள்
Planar	—	ஒரு தள உள்ளமைப்பு; ஒரு தளமான; சம தளமான.
Plasticity	—	குழைவுத் தன்மை
Pliable	—	நெகிழ்வுடைய
Polarisability	—	முனைவுகொள் திறம்
Polish	—	மெருகு; பளபளப்பு
Polyacids	—	பாலி (பல்) அமிலங்கள்
Poly-anions	—	பல்-நேர் அயனிகள்
Polymer	—	பல படி
polymorphic	—	பல படிக உருவ
Polyvalent	—	பல்லிணை திறன்
Preconcentration	—	முன்னதாகவே அடர்ப்பித்தல்
Prism	—	பட்டகம்
Prismatic	—	ஊசி வடிவான
Process	—	செயல் முறை
Promoter	—	தூண்டி
Protective coating	—	காப்பு உறை
Pulverised	—	பொடித்த
Purification	—	தூய்மையாக்கல்; தூய தாக்கல்.
Purple	—	கருஞ் சிவப்பு
Pyramid	—	கூம்பகம்; பட்டைக் கூம்பு.
Pyrolysis	—	வெப்பச் சிதைவு
Pyrophoric	—	காற்றுப்பட்டால் தீப்பற்றிக் கொள்கிற
Pyrotechny	—	வாண வெடிக்கலை

Q

Qualitative analysis	—	பண்பறி பகுப்பு
Quantitative analysis	—	அளவறு பகுப்பு
Quartz	—	படிகக்கல்
Quasi	—	அரையளவான உண்மையல்லாத
Quaternary amine	—	நான்கிணைய அமீன்

R

Radio activity	—	கதிரியக்கம்
Rare earth metals	—	அருமண் உலோகங்கள்

Rare element	— அரும் உலோகம்
Raw materials	— கச்சாப் பொருள்கள்
Reactant	— வினைபடு பொருள்
Reagent	— வினைப் பொருள்
Redox potential	— ஏற்ற ஒடுக்க மின்னழுத்தம்
Refine	— சுத்தி செய்; தூய்மைப்படுத்து.
Reflux	— ஆவி மீள் கொதிப்பு
Refractory	— வெப்பம் தாங்க வல்ல
Refrigeration	— குளிர்படுத்தல்; குளிரூட்டல்.
Regulus	— கீழ்த் தங்கும் வண்டல்
Residue	— கசடு எச்சம்
Resin	— பிசின்
Resin in pulp process	— கூழில் பிசின் முறை
Resistance	— தடை
Resistant to corrosion	— அரிமானத்தைத் தடுக்கும் இயல்பு
Resistant to shock	— அதிர்ச்சிகளை தாங்க வல்ல
Resonance	— உடன் இசைவு
Retort	— வாலை
Reverberatory furnace	— எதிர் அனல் உலை
Reverse (order)	— தலைகீழான எதிர் மறையான (வரிசை)
Reversible cell	— மீள் மின்கலம்; நேர் எதிர் மின் கலம்
Reversible reaction	மீள் வினை
Rhombic bipyramidal	— சாய் சதுர இரு கூம்பக வடிவ
Rosting	— வறுத்தல்
Rocket	— ஏவு கணை; ராக்கெட்.
Rock salt	— பாறை உப்பு; (இந்து உப்பு).

S

Saturated	— தெவிட்டிய; பூரித; நிறையுற்ற.
Scattering	— சிதறல்
Scavenger	— மாசு நீக்கி
Screening effect	— திரையிடு விளைவு; தடுப்பு விளைவு.
Scum	— மிதப்புக் கசடு
Sedative	— அமைதிப் படுத்தும் (நோ வாற்றும்) மருந்து
Sediment	— படிமம்; வண்டல்.

Semi-conductor — குறை கடத்தி
Semi-metallic properties — குறை உலோகப் பண்புகள்
Semi-micro analysis — சிற்றளவு பகுப்பு
Shavings — சீவல்கள்; செதில்கள்.
Shell — கூடு (ஷெல்)
Shift — விலகல்; நகர்வு; இடப் பிறழ்வு; நிலை மாற்றம்.
Similarity — ஒத்த தன்மையுடைமை; ஒப்புடைமை.
Sketch — சுருக்கப் படம்
Slag — உலோகக் கசடு
Slimy — சகதியான; பிசுபிசுக்கலான.
Slurry — சேறு
Smelting — உருக்கிப் பிரித்தெடுத்தல்
Soak — ஊறப் போடு; முட்ட நனைவி.
Solidification — திண்ம மாக்குதல்; இறுகுதல்
Solid solution — திண்மக் கரைசல்
Solvated electron — நீர்மமேறிய எலெக்ட்ரான்
Solvent extraction — கரைப்பானால் பிரித்தெடுத்தல்
Source — மூலம் ஆரம்ப இடம் (பிறப்பிடம்)
Species — இனங்கள்; வகை மாதிரி
Spectroscope — நிற நிரல் மானி; வண்ணப் பட்டை ஆய்வு கருவி
Spectrum — (நிற) நிரல்; நிறமாலை; வண்ண வரிப் பட்டை.
Spent lye — காரம் இழந்த கரைசல்
Spinneret — துளை முகப்பு
Spongy — கடற்பஞ்சு போன்ற
Stabllization — நிலைப்பாடு
Standard electrode potentials — நியம மின்முனை அழுத்தங்கள்
Stereo chemistry — சேணிலை வேதியியல்; முப்பரிமாண வேதியியல்.
Strain — தகவுத் திரிபு; நிலைத்திரிபு.
Stainless steel — துருப் பிடிக்கா (துருவேறு) எஃகு
Strata — படுகைகள்; அடுக்குகள்.
Strong acid — வீரிய அமிலம்
Strong electrolyte — எளிதில் மின்பகு பொருள்; மிகு அளவு அயனியாகும் பகுளி.

Structural formula	— உள்ளமைப்பு வாய்பாடு; வடிவ வாய்பாடு.
Structure	— அமைப்பு
Sub-group	— துணைத்தொகுதி;உப தொகுதி.
Sublimation	— பதங்கமாதல்.
Supernatant liquid	— தேறல்; தெளிவு.
Super saturated	— மிகத் தெவிட்டிய
Suspension	— தொங்கல்
Symmetrical	— சமச் சீருள்ள; சீர்வையுள்ள.
Syrup	— பாகுநீர்; கூழ்ப் பத நீர்.
Synthesis	— தொகுப்பு; சேர்க்கை.
Systematic examination	— முறையான சோதனை

T

Target	— இலக்கு; குறியிலக்கு.
Tarnish	— மங்கலாகுதல்; நிறம் மங்குதல்.
Technique	— உத்தி ; நுணுக்கத் திறம்; தொழில் துறை நுட்பம்.
Technology	— தொழில் நுணுக்கத் துறை
Tempering	— தோய்த்தல் ; செம்பத நெகிழ்ச்சி; துவைச்சலூட்டுதல்.
Tenacity	— கெட்டிகை; விடாய் பற்று.
Tensile strength	— இழு வலிமை
Ternary compounds	— முத்தனிமச் சேர்மங்கள்
Tetragonal	— நாற்கோண வடிவம்
Tetrahedral	— நான்முக டெட்ராஹீட்ரல்
Therapeutic	— குணப்படுத்தும் இயல்புடைய; நோய் நீக்கும் இயல்புடைய.
Thermal agikation	— வெப்பக் கிளர்ச்சி
Thermal conductivity	— வெப்பம் கடத்துதிறன்
Thermionic emission	— வெப்ப அயனி உமிழ்வு
Thermite process	— அனல் முறை
Thermodynamics	— ஆற்றலியல்; வெப்ப விசையியல்
Thermonuclear	— அணு வெப்பாற்றல் தொடர்பு சார்ந்த
Thinner	— மெலிவூட்டி
Three dimensional system	— முப்பரிமாண அமைப்பு
Topaz	— புஷ்பராகம்

Tough — கட்டுறுதியான ஒடிக்க முடியாத; சுட்டு விடாத.
Transition — இடைமாறுபாட்டுநிலை; நிலைத் திரிவு.
Transition elements — இடைநிலைத் தனிமங்கள்
Transition temperature — இடைவெப்பநிலை
Transmutation — அணுமாற்றம்; தனிமாற்றம்.
Transparent — ஒளி ஊடுருவும் ; தெள்ளத் தெளிந்த; எளிதில் புலனாகிற.
Transuranium elements — யுரேனியம் கடந்த தனிமங்கள்
Treatment — வேதிமுறைச் செயற்பாடு
Triads — மும்மைகள்: (மூன்று கொண்ட தொகுதிகள்)
Triclinic system — முச்சரிவுத் தொகுதி
Trigonal system — முக்கோணத் தொகுதி; முப் பட்டைத் தொகுதி.
Trigonal bipyramidal — முப்பட்டை (முக்கோண) இரு கூம்பக
Trimeric — மூன்று படி
Trimorphous — முப்படிக உருவம்
Tungsten blues — டங்ஸ்ட்டன் நீலங்கள்
Typical elements — மாதிரித் தனிமங்கள்; அடையாளத் தனிமங்கள்.

U

Ultra-violet spectrum — புறஊதா நிறநிரல்; அல்ட்ரா வயலட் நிறநிறல்.
Uni positive — ஒற்றை நேர் மின்னேற்ற முடைய
Unit structure — அலகு அமைப்பு
Univalent — ஓரிணைதிறன் கொண்ட
Unpaired electrons — இணையாத (ஜோடி சேராத) எலெக்ட்ரான்கள்
Unsaturated — தெவிட்டாத; அபூரித; அடைபடாத.

V

Vacuum — வெற்றிடம்
Valency — இணைதிறன்; கூடுகை எண்.
Vapour density — ஆவிச்செறிவு; ஆவி அடர்த்தி.
Variable valency — மாறுபடும் இணைதிறன்
Vein — தாது படுகைக் கால்
Violent — கட்டு மீறியதான
Viscosity — பாகுத்தன்மை; பாகுநிலை.
Visible — புலப்படும்; கண்ணுறு (ஒளி) ; காணும் (ஒளி)
Vitreous — கண்ணாடி போன்ற; கண்ணாடி போல நொறுங்கும்.